

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Orlando Preti

**SELEÇÃO DE INOCULANTES PARA REFINO DE LIGA  
HIPEREUTÉTICA DE FERRO BRANCO DE ALTO CROMO.**

Tese submetida ao Programa de Pós  
Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais do Centro Tecnológico da  
Universidade Federal de Santa  
Catarina para obtenção do grau de  
Doutor em Ciência e Engenharia de  
Materiais. Orientador: Prof. Dr. Pedro  
Amedeo Nannetti Bernardini

Florianópolis  
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Preti, Orlando

SELEÇÃO DE INOCULANTES PARA REFINO DE LIGA HIPEREUTÉTICA DE FERRO BRANCO DE ALTO CROMO. / Orlando Preti ;orientador, Pedro Amedeo Nannetti Bernardini -Florianópolis, SC, 2014.

226 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

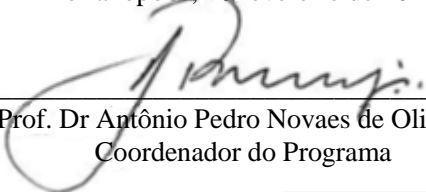
1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Ferros fundidos brancos. 3. Inoculantes. 4. Refino de Carbonetos. 5. Microestrutura. I. Bernardini, Pedro Amedeo Nannetti . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

ORLANDO PRETI

**SELEÇÃO DE INOCULANTES PARA REFINO DE LIGA  
HIPEREUTÉTICA DE FERRO BRANCO DE ALTO CROMO.**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.


Florianópolis, 28 fevereiro de 2014.



---

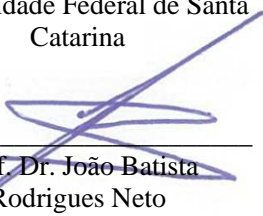
Prof. Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira.  
Coordenador do Programa

**Banca Examinadora:**



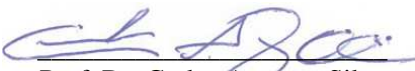
---

Prof. Dr. Pedro Amedeo  
Nannetti Bernardini  
Orientador  
Universidade Federal de Santa  
Catarina




---

Prof. Dr. João Batista  
Rodrigues Neto  
Universidade Federal de Santa  
Catarina




---

Prof. Dr. Carlos Augusto Silva  
de Oliveira  
Universidade Federal de Santa  
Catarina



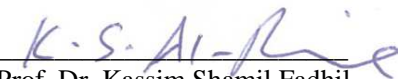
---

Prof. Dr. Hélio Goldenstein  
Universidade de São Paulo



---

Prof. Dr. Marcio Ferreira  
Hupalo  
Universidade Estadual de Ponta  
Grossa



---

Prof. Dr. Kassim Shamil Fadhil  
Al-Rubaie  
Centro Universitário Sociesc

A minha FAMÍLIA:

Mateus (filho), Hilário (pai – *in  
memorian*), Leonida (mãe), irmãos,  
sobrinhos e cunhados, pelo apoio em  
mais esta fase da minha vida.



## MEUS AGRADECIMENTOS:

Muitas pessoas me acompanharam e ajudaram ao longo desses anos no desenvolvimento desta atividade e, uma palavra, AGRADEÇO, é simples, mas resume toda a minha gratidão a todas, desde aquelas que me deram palavras de apoio às que colocaram a mão na massa comigo para juntos tornar realidade esta tese.

Agradeço, especialmente:

Meu orientador *Pedro Amedeo Nannetti Bernardini*, que desde o início acreditou e apoiou com sugestões e idéias inovadoras com profundo conhecimento assegurando o caminho certo na idealização da tese.

Ao meu amado filho, *Mateus Kalfels Preti*, que nas minhas ausências me compreendeu, mesmo querendo a minha presença.

A minha mãe *Leonida Bisoni Preti*, meu pai *Hilário Preti* (*in memoriam*) e aos meus quatro irmãos, 5 irmãs, sobrinhos e cunhados, que nas minhas ausências em família, para os estudos, me fazia presente em suas memórias e palavras.

A todos que contribuíram no desenvolvimento experimental: *Teresinha Pires Martins* – Laboratório de Materiais e *Luiz Boing* e a todos os colaboradores da fundição da UNISOCIESC.

Aos amigos da UNISOCIESC *Guido Warmling* pelas reflexões sobre metalurgia, *Iberê Duarte* e *Max Hermann* pelas conversas, idéias e cálculos do sistema de alimentação, *Marcos Estevam Balzer*, *Rogério Araújo* e *Rosineide Junkes Lussolli*, pelo companheirismo durante as viagens, aulas e estudos extraclasse, *Dácio do Nascimento* e *Eliane Miranda Mattei* e família pela amizade e companheirismo e a *Palova Santos Balzer* que soube me apoiar nas minhas ausências necessárias ao desfecho da tese.

Ao meu amigo e compadre Pe. *Dúlcio Araújo* e as amigas e comadres *Inêz Reinert* e *Célia Cisz*, que me apoiaram com palavras e orações na caminhada e desfecho na conquista do grau de doutor.

A minha amiga *Monica Kohls*, e suas duas filhas *Cristiane* e *Carolina* com seus maridos, que me incentivaram a partir de nossas conversas, na superação das atividades para finalizar a tese.

A meu amigo *José Francisco* pelo companheirismo durante as viagem, aulas, estudos extraclasse e, nas liberações do MEV/EDS para possibilitar as análises, bem como os agradecimento pelos amigos *Eder Serafim* e *Gelson Beltrame*, pela ajuda nas realizações das análises.

A dona *Alci* e sua família, que acolheram a mim e a meu filho, como parte de sua família, com muito carinho e afeto.

A *ARCELORMITTAL – VEGA DO SUL*, que possibilitou em suas dependências realizar as análises via MEV/EDS durante o desenvolvimento experimental.

À *DEUS* pelo simples e eterno dom da vida, possibilitando a minha existência e a conquista da realização desta tese.

"Não é no silêncio que os homens se fazem, mas na palavra, no trabalho, na ação-reflexão."

(Paulo Freire)

## RESUMO

Os carbonetos primários, presentes em ligas hipereutéticas de ferro fundido branco de alto cromo são responsáveis pela elevada resistência ao desgaste e baixa tenacidade. A possibilidade de diminuir o tamanho (refinar) de tais carbonetos, mantendo-se a fração volumétrica, implicaria em maior resistência ao desgaste e maior tenacidade.

Extensa revisão bibliográfica indica que a literatura relativa ao refino de tais ligas é bem menos numerosa e menos fundamentada cientificamente que aquela relativa ao refino de alumínio e suas ligas. Por exemplo, nos textos de refino de ferro branco hipereutético, os poucos refinadores estudados pela literatura não foram selecionados de modo racional.

No presente trabalho, investigou-se a possibilidade de se utilizar dos critérios utilizados no refino de ligas de alumínio (desajuste planar e fator de restrição ao crescimento) para selecionar candidatos ao refino de ferros fundidos de alto cromo hipereutéticos.

Verificou-se que não é possível utilizar o critério do fator de restrição ao crescimento, em ferros fundidos, face à indisponibilidade dos diagramas necessários ao uso de tal critério.

Todavia, mediante uso do critério de desajuste planar, foi possível selecionar alguns candidatos (FeSi, FeSiMg, FeTi, CaSi e Al) à inoculantes dos carbonetos primários  $M_7C_3$ , sendo que FeTi apresentou maior número de planos cristalinos com desajustes planares (para  $M_7C_3$ ) abaixo de 12% e CaSi apresentou o segundo maior número de planos cristalinos com desajustes planares abaixo de 12%.

Confirmou-se, conforme literatura, que o FeTi não atua propriamente como refinador de carbonetos primários, mas como consumidor de C, alterando a composição da liga inicialmente hipereutética para eutética ou hipoeutética.

Dentre os candidatos, constatou-se que o CaSi apresenta maior efeito refinador, reduzindo o comprimento máximo dos carbonetos primários de 3300  $\mu\text{m}$  para 300  $\mu\text{m}$  (10 vezes) na região da periferia de amostras cilíndricas de 50 mm de diâmetro.

Constatou-se que o uso de CaSi gera carbonetos primários  $M_7C_3$  que contém em seu núcleo compostos a base de O, Al, S e Ca e que o mecanismo de refino é pela presença de substratos favoráveis à nucleação. Não se constatou presença de empilhamento de soluto na interface matriz-carboneto primário, indicando que o CaSi não atua na restrição ao crescimento.

Constatou-se que o uso de CaSi reduz o fator de forma (comprimento/largura) dos carbonetos, tornando-os mais equiaxiais e, que adições na panela até 2,0% CaSi maximizam o efeito de refino nos carbonetos na periferia da amostra.

Adições de CaSi no molde são mais eficazes que na panela de vazamento e o uso de granulometrias de CaSi abaixo daquelas fornecidas pelo mercado não aumentam a eficácia de refino.

Constatou-se ainda que há perda de eficiência de inoculação quando o tempo decorrido entre a adição de CaSi na panela e o vazamento é superior a 6 minutos.

Finalmente, constatou-se que o refino dos carbonetos primários  $M_7C_3$  resultou em pequeno aumento da dureza do material, mas um grande aumento na resistência ao desgaste abrasivo.

**Palavras-chave:** Ferros fundidos brancos, Inoculantes, Refino de Carbonetos, Microestrutura.

## ABSTRACT

The primary carbides present in hypereutectic alloys of high chromium white cast irons are responsible for the high wear resistance and low toughness. The possibility of reducing the size (refining) of such carbides, keeping the volume fraction unchanged, may imply higher wear resistance and higher toughness.

Extensive review on cast irons indicates that the literature on the refining of such alloys is much less numerous and less scientifically relative to that on the refining of aluminum and its alloys. For example, in the refining of hypereutectic white irons, the few refiners studied in the literature were not selected in a rational way.

In the present study, the possibility of using the criteria for the refining of aluminum alloys (planar misfit and growth restriction factor) was investigated to select candidates for the refining of hypereutectic high chromium white irons.

It was found that it is not possible to use the criterion of growth restriction in cast irons, due to the unavailability of the necessary diagrams required for such a criterion.

However, using the planar misfit criterion, it was possible to select some candidates (FeSi, FeSiMg, FeTi, CaSi, and Al) to the inoculants of primary  $M_7C_3$  carbides, where FeTi had a greater number of crystal planes with planar misfit (for  $M_7C_3$ ) below 12% and CaSi had the second largest number of crystal planes with planar misfit below 12%.

It was confirmed, as cited in the literature, that the FeTi does not act properly as a refiner of primary carbides, but as a consumer of C, changing thereby the alloy composition from hypereutectic to eutectic or hypoeutectic.

Of the candidates used, it was found that the CaSi has a greater refining effect by reducing the maximum length of the primary carbides from 3300  $\mu\text{m}$  to 300  $\mu\text{m}$  (10-fold) in the periphery region of cylindrical samples of 50 mm in diameter.

It was found that the use of CaSi generates primary  $M_7C_3$  carbides that contain in their core composite of O, Al, Ca, and S, and the refining mechanism is the presence of substrates favorable to the nucleation. There was no presence of stacking of solute in the matrix-primary carbide interface, indicating that the CaSi does not act in restricting growth.

It was also found that the use of CaSi reduces the form factor (length/width) of the carbides, making them more equiaxed, and

additions up to 2.0% CaSi to the ladle maximize the effect of refining of carbides in the periphery region of the sample.

Additions of CaSi to the mold are more effective than to the casting ladle, and the use of CaSi particles with sizes below than those provided by the market does not increase the efficiency of refining.

It was also found that there is a loss of efficiency of inoculation when the time elapsed between the CaSi addition to the ladle and pouring is greater than 6 minutes.

Finally, it was found that the refinement of primary  $M_7C_3$  carbides resulted in a small increase in the material hardness, but a large increase in the abrasion resistance.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Variação de energia livre de Gibbs entre líquido e sólido. ....	29
Figura 2: Balanço energético para nucleação homogênea em função da temperatura. ....	30
Figura 3: Curva de resfriamento de metal puro. ....	31
Figura 4: Influência do superresfriamento na taxa de nucleação.....	31
Figura 5: Redução da energia livre ( $\Delta G_s$ ) à nucleação heterogênea. ....	33
Figura 6: Modelo de calota esférica. ....	33
Figura 7: Efeito do inoculante na taxa de nucleação. ....	34
Figura 8: Nucleação heterogênea de uma calota esférica sobre a superfície plana de um agente nucleante. ....	36
Figura 9: Influência do superresfriamento e do ângulo de molhamento na taxa da nucleação heterogênea. ....	37
Figura 10: Desajuste de reticulado de cinco substratos nucleantes do ferro delta em função do superresfriamento. ....	39
Figura 11: Relação cristalográfica na interface (0001) WC e (110) Fe $\delta$ . ....	40
Figura 12: Relação entre o desajuste planar Bramfitt e o superresfriamento. ....	42
Figura 13: Superresfriamento dos substratos em função do desajuste planar. ....	43
Figura 14: Variação do volume do núcleo em função da curvatura da superfície do substrato.....	47
Figura 15: Estabilidade de um núcleo numa trinca. ....	47
Figura 16: Efeito do raio do substrato com o raio do núcleo.....	48
Figura 17: Efeito da relação da curvatura do substrato com a curvatura do núcleo ( $x$ ) e do ângulo de contato ( $m$ ) sobre o fator geométrico ( $f_{(m,x)}$ ) de acordo com Fletcher. ....	49
Figura 18: Superresfriamento para vencer a restrição ao crescimento livre na adição de TiB <sub>2</sub> em alumínio. ....	51
Figura 19: Efeito do diâmetro médio do substrato (Al-5Ti-B) no tamanho de grão de alumínio comercialmente puro.....	52
Figura 20: Efeito do tamanho médio do substrato (SiC) no tamanho final de grão.....	53
Figura 21: Efeito de adições crescentes de refinadores. ....	54
Figura 22: Acoplamento de átomos durante crescimento do núcleo estável.....	55
Figura 23: Tipo de interface líquido/núcleo (sólido). a) Rugosa ou difusa; b) Lisa ou facetada.....	56



Figura 24: Aspecto dendrítico (a, c) e intermetálica – carbonetos (b, d). .....	57
Figura 25: Exemplos de morfologias de grãos. ....	58
Figura 26: Refino mediante restrição ao crescimento causado por soluto. ....	59
Figura 27: a) Diagrama de equilíbrio; b) Perfis de composição e temperatura. ....	60
Figura 28: Redução do superresfriamento devido ao soluto. a) em metal puro; b) em liga metálica. ....	61
Figura 29: Efeito do soluto em frente à interface sólido-líquido. ....	62
Figura 30: Superresfriamento constitucional para: a) região de baixa concentração (metais puros); b) região de alta concentração de soluto (ligas). ....	63
Figura 31: Efeito do gradiente térmico na morfologia da frente de solidificação sólido/líquido. ....	64
Figura 32: Efeito da concentração de soluto (Co) na morfologia de crescimento. ....	65
Figura 33: Refino de alumínio comercialmente puro. a) efeito da adição de inoculante ( $TiB_2$ ); b) efeito da presença de soluto (Ti) dissolvido no banho. ....	66
Figura 34: Tamanho de grão em função do fator de restrição ao crescimento (Q) para Alumínio inoculado com 0,2% de Al-5Ti-1B sob a presença de distintos solutos (números indicam quantidade de soluto). ....	68
Figura 35: Efeito do fator de restrição ao crescimento de grão em várias ligas de alumínio. ....	69
Figura 36: Seleção do refinador de grão para ligas deformadas mecanicamente e fundidas. ....	70
Figura 37: Sistema ternário Fe-Cr-C. ....	72
Figura 38: Superfície <i>liquidus</i> do Sistema ternário Fe-Cr-C. ....	73
Figura 39: Evolução da solidificação de uma liga hipereutética no sistema Fe-Cr-C. ....	74
Figura 40: a) Carboneto $M_7C_3$ primário no centro do composto eutético. b) Carboneto $M_7C_3$ primário com núcleo de austenita. ....	75
Figura 41: Mudança da microestrutura ferro branco hipereutético alto cromo, com adição de: a) 0%Ce; b) 0,5%Ce; 1,0%Ce e 1,5%Ce. ....	76
Figura 42: a) MEV/BSE no $M_7C_3$ primário; b) EDS do ponto A no centro do carboneto. ....	77

Figura 43: Microestruturas longitudinais e transversais em depósito soldado contendo adições crescentes de óxidos de terras raras. ....	78
Figura 44: Quantificação relativa a adições crescentes de óxidos de terras raras. ....	79
Figura 45: Efeito de adição crescente de até 1,47% Ti na microestrutura de liga hipereutética. ....	80
Figura 46: Efeito de adição crescente de até 1,47% Ti no diâmetro equivalente do carboneto primário. ....	80
Figura 47: Mudança da microestrutura do ferro branco hipereutético alto cromo. (a) Sem Ti; (b) 1,0% Ti; (c) 2,0% Ti; (d) 6,0% Ti. ....	81
Figura 48: Efeito de adições crescentes de TiC. a) 0% TiC; b) 0,5% TiC; c) 1,0% TiC; d) 1,5% TiC. ....	82
Figura 49: Efeito de adições crescentes de TiC: a) no tamanho de carboneto e b) na fração de carbonetos. ....	83
Figura 50: Efeito da adição de Nb no refino de carbonetos primários ..	84
Figura 51: Efeito de adição de silício na morfologia dos carbonetos primários em liga hipereutética .....	85
Figura 52: Adições crescentes de silício em ferro branco: a) 1% Si, b) 2% Si, c) 4% Si e d) 5% Si. ....	86
Figura 53: Diagramas Fe-Cr-C para adições crescentes de silício. ....	87
Figura 54: Efeito do aumento do silício na fração volumétrica e espaçamento interdendrítico. ....	88
Figura 55: Representação esquemática do plano (0001) $M_7C_3$ e dos três planos do substrato CaO. ....	92
Figura 56: Projeto do modelo e sistema de alimentação. ....	94
Figura 57: Modelo e sistema de alimentação emplacados. ....	95
Figura 58: Molde bipartido aberto. ....	95
Figura 59: Esquema do local de retirada das amostras da barra cilíndrica fundida (valores em mm). ....	97
Figura 60: Esquema das regiões (pontos) de medida da fração volumétrica de carbonetos. ....	98
Figura 61: Esquema das regiões (pontos) de medida da quantidade de carbonetos por $mm^2$ . ....	99
Figura 62: Durômetro Fixo-Test. ....	100
Figura 63: Abrasômetro tipo Roda de Borracha. ....	101
Figura 64: Desajuste planar entre o carboneto $M_7C_3$ e os respectivos substratos. ....	107
Figura 65: Potencial do composto à inoculação do carboneto $M_7C_3$ ...	109
Figura 66: Localização das ligas no diagrama Fe-Cr-C. ....	112

Figura 67: Aspecto da superfície fraturada das amostras com os respectivos candidatos à inoculantes.....	115
Figura 68: Microestrutura das amostras sem e com os distintos candidatos a refino, nital 4%, ampliação 100x.....	117
Figura 69: Microestrutura das amostras sem e com os compostos inoculantes, ataque nital 4% e ampliação 500x.....	119
Figura 70: Fração volumétrica de carbonetos $M_7C_3$ e TiC em função dos tipos de inoculantes.....	122
Figura 71: Microestrutura da amostra com 1,0% FeTi. Carbonetos $M_7C_3$ , TiC e perlita, nital 4%, ampliação 1000x.....	123
Figura 72: Quantidade de carbonetos primários $M_7C_3$ por $mm^2$ , sem e com os inoculantes .....	125
Figura 73: Distribuição do comprimento dos carbonetos primários $M_7C_3$ da amostra sem inoculante. ....	126
Figura 74: Distribuição da largura dos carbonetos primários $M_7C_3$ da amostra sem inoculante .....	127
Figura 75: Distribuição do fator de forma dos carbonetos primários $M_7C_3$ da amostra sem inoculante .....	128
Figura 76: Valores máximo, mediano e mínimo dos carbonetos primários $M_7C_3$ , da amostra sem inoculação. a) Comprimento; b) largura; c) Fator de Forma. ....	129
Figura 77: Valores medianos do comprimento, largura e fator de forma dos carbonetos primários $M_7C_3$ , das amostras sem e com adições no molde de 1,0% dos candidatos à inoculantes. ....	130
Figura 78: Microestrutura da amostra 1 com CaSi.....	132
Figura 79: Microestrutura da amostra 2 com CaSi.....	133
Figura 80: Perfil de composição química entre carboneto primário e fase metálica. a) Localização da análise; b) Espectros obtidos.....	134
Figura 81: Densidade planar dos carbonetos primários $M_7C_3$ em função da técnica e da quantidade de CaSi adicionada. ....	136
Figura 82: Variação do tamanho das partículas de CaSi.....	137
Figura 83: Diâmetro médio da partícula de CaSi para as três faixas utilizadas nos experimentos. ....	137
Figura 84: Efeito da granulometria de CaSi e técnica de adição (1% CaSi) na quantidade de carbonetos primários $M_7C_3$ por $mm^2$ . ....	138
Figura 85: Quantidade de carbonetos primários $M_7C_3$ por $mm^2$ nas amostras com variação do tempo de vazamento. ....	139
Figura 86: Dureza Rockwell C com variação do teor de CaSi. ....	140

Figura 87: Dureza Rockwell C com variação do tamanho da  
partícula CaSi. .... 141

Figura 88: Efeito do tempo de vazamento na dureza Rockwell C..... 142

Figura 89: Desgaste abrasivo..... 143

Figura 90: Correlação entre dureza e desgaste abrasivo..... 144

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados do superresfriamento ( $\Delta T$ ) de alguns metais. ....	32
Tabela 2: Valores da inclinação da linha <i>liquidus</i> , coeficiente de partição e fator de restrição para diversos solutos em alumínio. ....	67
Tabela 3: Dados da composição química (% peso) da liga e do diâmetro médio dos carbonetos primários a 1,0 mm da superfície. ....	84
Tabela 4: Composição e tamanho granulométrico dos candidatos à inoculantes. ....	105
Tabela 5: Desajuste planar entre o carboneto $M_7C_3$ e os substratos....	106
Tabela 6: Quantidade de interfaces dos candidatos à inoculantes do carboneto $M_7C_3$ . ....	108
Tabela 7: Composição química especificada e medida da liga base e das amostras com adições dos candidatos à inoculantes....	111
Tabela 8: Fração volumétrica dos carbonetos primários das amostras sem e com os candidatos à inoculantes. ....	120
Tabela 9: Quantidade de carbonetos primários por $mm^2$ , das amostras sem e com os inoculantes. ....	124

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a	Distância que um átomo do líquido deve saltar para agregar-se ao embrião sólido (m)
a <sub>s</sub>	Aresta do cristal do substrato.
a <sub>n</sub>	Aresta do cristal do núcleo.
Ca	Número de átomos na superfície do substrato por unidade de volume $\cong 10^{20} \text{ m}^{-3}$
C <sub>L</sub>	Número de átomos / $\text{m}^3$ no líquido.
C <sub>s</sub>	Concentração de soluto no sólido
C <sub>L</sub>	Concentração de soluto no líquido
C <sub>0</sub>	Concentração de soluto na liga.
D	Coeficiente de difusão do líquido ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
d	Diâmetro do núcleo (m)
f <sub>(m,x)</sub>	Fator geométrico similar ao $f_{(\theta)}$ e equivale a $2 f_{(\theta)}$
G	Gradiente térmico (K/mm)
g	Fator que depende de m e x [ $g = (1+x^2-2mx)^{1/2}$ ]
I	Taxa de nucleação.
I <sub>hom</sub>	Taxa de nucleação homogênea (núcleos/ $\text{cm}^3/\text{s}$ )
I <sub>het</sub>	Taxa de nucleação heterogênea (núcleos/ $\text{cm}^3/\text{s}$ )
K	Constante de Boltzmann ( $1,3806488 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ )
L <sub>f</sub>	Calor latente de fusão por unidade de volume
N	Números de átomos do núcleo com $r^*$ para a nucleação homogênea
N <sub>1</sub>	Números de átomos do núcleo com $r^*$ para a nucleação heterogênea
N <sub>0</sub>	Número de núcleos crítico / $\text{cm}^3$
r	Raio de curvatura
T <sub>f</sub>	Temperatura de fusão ( $^{\circ}\text{C}$ )
Tr	Temperatura de superresfriamento ou ( $^{\circ}\text{C}$ )

## Continuação **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

V	Velocidade de crescimento ( $\text{m} \times \text{s}^{-1}$ )
SIBF-UFSC	Amostra sem inoculante, bruta de fundição e testada no Laboratório da Universidade do Estado de Santa Catarina
CIBF-UFSC	Amostra com inoculante, bruta de fundição e testada no Laboratório da Universidade do Estado de Santa Catarina
CIBF- UNISOCIESC	Amostra com inoculante, bruta de fundição e testada no Laboratório do Centro Universitário da Sociedade Educacional de Santa Catarina
CITR- UNISOCIESC	Amostra com inoculante, temperada e revenida e testada no Laboratório do Centro Universitário da Sociedade Educacional de Santa Catarina

## LISTA DE SÍMBOLOS

$Fe\delta$	Ferrita delta
$f_{(\theta)}$	Fator de forma do núcleo.
$k$	Coeficiente de distribuição de soluto ( $C_s/C_L$ )
$m$	Inclinação da linha liquidus ( $\Delta T/\Delta C$ ) ( $^{\circ}C/\% \text{ peso}$ )
$m$	Fator angular ( $\cos \theta$ )
$Q$	Fator de restrição ao crescimento.
$r^*$	Raio do núcleo (m)
$\Delta T$	Superresfriamento ( $T_f - T$ ) - ( $^{\circ}C$ )
$V_0$	Frequência de salto na interface (para tornar supercrítico)
$\Delta a$	Variação entre aresta do cristal do substrato e do núcleo.
$\Delta G^*$	Variação da energia livre de Gibbs crítica (J) – nucleação homogênea.
$\Delta G_t$	Variação da energia livre de Gibbs total (J) – nucleação homogênea.
$\Delta G_{het}$	Variação de Energia livre total para nucleação heterogênea, (J)
$\Delta G_s$	Variação da energia de formação da superfície ( $J/m^3$ ) – nucleação homogênea.
$\Delta G_{s_1}$	Variação da energia de formação da superfície ( $J/m^3$ ) na presença de substratos – nucleação heterogênea
$\Delta G^*_{_1}$	Variação da energia livre de Gibbs crítica (J) na presença de substratos – nucleação heterogênea
$\Delta G_{t_1}$	Variação da energia livre de Gibbs total (J) na presença de substratos – nucleação heterogênea
$\Delta G_v$	Variação da energia de formação do volume ( $J/m^3$ )
$\gamma_{NL}$	Energia da interface núcleo/líquido, ( $J/m^2$ )
$\gamma_{LS}$	Energia da interface líquido/substrato, ( $J/m^2$ )
$\gamma_{NS}$	Energia da interface núcleo/substrato, ( $J/m^2$ )
$\theta$	Ângulo de molhamento.
$\delta_L$	Desajuste linear (%)
$\delta$	Desajuste planar (%)
$x$	Relação Raio do substrato ( $R$ ) e $r^*$ ( $x = R/ r^*$ )



## Continuação LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta T_{fg}$	Superresfriamento para o crescimento livre (°C)
$\Delta S_v$	Entropia de fusão por unidade de volume.
$\overline{X}$	Média
$\sigma$	Desvio padrão

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>23</b>
1.1.	OBJETIVOS .....	24
<b>1.1.1</b>	<b>Os objetivos específicos são: .....</b>	<b>24</b>
1.2.	JUSTIFICATIVA .....	25
1.3.	ESTRUTURA DO TRABALHO ESCRITO.....	26
<b>2.</b>	<b>NUCLEAÇÃO .....</b>	<b>28</b>
2.1.	NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA.....	28
2.2.	NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA .....	32
2.3.	CRITÉRIOS DE SELEÇÃO DE SUBSTRATOS.....	35
<b>2.3.1</b>	<b>Composição do substrato.....</b>	<b>35</b>
2.3.1.1	Molhabilidade .....	35
2.3.1.2	Cristalinidades do núcleo e do substrato. ....	38
2.3.1.2.1	<i>Desajuste linear.....</i>	<i>38</i>
2.3.1.2.2	<i>Desajuste planar .....</i>	<i>38</i>
2.3.1.3	Inclusões como nucleantes em aços (fase primária ferrita delta)..	41
2.3.1.4	Óxidos como nucleantes em ferro de alta pureza (ferrita delta) ...	42
2.3.1.5	Ligas de magnésio.....	43
2.3.1.6	Nucleantes de austenita e de carbonetos em sistema Fe-V-C.....	43
2.3.1.7	Estabilidade do substrato.....	44
2.3.1.7.1	<i>Dissolução do substrato .....</i>	<i>45</i>
2.3.1.7.2	<i>Reações in situ.....</i>	<i>45</i>
2.3.1.7.2.1	Aglomeração e decantação do substrato.....	45
2.3.1.7.2.2	Envenenamento .....	45
<b>2.3.2</b>	<b>Geometria do substrato.....</b>	<b>46</b>
2.3.2.1	Efeito do sentido de curvatura do substrato.....	46
2.3.2.2	Efeito do raio de curvatura do substrato sobre a nucleação.....	47
2.3.2.3	Efeito do tamanho do substrato (restrição ao crescimento livre)..	50
2.3.2.4	Quantidade de substrato .....	53
<b>3.</b>	<b>CRESCIMENTO .....</b>	<b>55</b>
3.1.	TIPO DE INTERFACE DA FASE PRIMÁRIA (LISA OU RUGOSA - ESCALA ATOMICA).....	55
3.2.	MORFOLOGIA COLUNAR OU EQUIAXIAL DA INTERFACE (ESCALA MICROESTRUTURAL).....	58
<b>3.2.1</b>	<b>Superresfriamentos térmico e constitucional.....</b>	<b>59</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Influência da concentração de soluto e do gradiente térmico. 62</b>	
<b>3.2.3</b>	<b>Fator de restrição ao crescimento .....</b>	<b>66</b>
<b>4.</b>	<b>METALURGIA DOS FERROS BRANCOS DE ALTO CROMO HIPEREUTÉTICOS.....</b>	<b>71</b>
4.1.	SOLIDIFICAÇÃO DE FERROS BRANCOS DE ALTO CROMO HIPEREUTÉTICOS.....	73
4.2.	INOCULANTES PARA FERROS FUNDIDOS BRANCOS HIPEREUTÉTICOS.....	76

4.2.1	Cério.....	76
4.2.2	Adição de óxidos de terras raras (Ce, La).....	77
4.2.3	Adição de titânio.....	79
4.2.4	Adição de TiC.....	82
4.2.5	Adição de Nióbio .....	83
4.2.6	Adição de Silício .....	85
4.2.7	Efeito do superaquecimento .....	88
5.	<b>DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>90</b>
5.1.	ESTRATÉGIA DOS EXPERIMENTOS .....	90
5.2.	SELEÇÃO DOS REFINADORES POTENCIAIS .....	91
5.2.1	<b>Critério do Desajuste Planar (<math>\delta</math>) .....</b>	<b>91</b>
5.2.2	<b>Critério do Fator de Restrição ao Crescimento (Q) .....</b>	<b>93</b>
5.3.	TESTE DOS COMPONENTES SELECIONADOS .....	93
5.3.1	Obtenção das amostras.....	93
5.3.2	Preparação microestrutural das amostras.....	96
5.3.3	Caracterização microestrutural das amostras.....	97
5.3.4	Determinação da dureza e desgaste abrasivo. ....	99
5.3.4.1	Dureza Rockwell C. ....	100
5.3.4.2	Desgaste abrasivo no abrasômetro tipo roda de borracha. ....	100
5.4.	AJUSTE DO PROCESSO DE ADIÇÃO.....	101
5.4.1	Eficiência da quantidade adicionada de inoculante .....	101
5.4.2	Eficiência da técnica de adição do inoculante.....	102
5.4.3	Eficiência da granulometria do inoculante .....	102
5.4.4	Eficiência do tempo de vazamento após inoculação .....	103
6.	<b>RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>104</b>
6.1.	SELEÇÃO DE INOCULANTES - CRITÉRIO DE DESAJUSTE PLANAR ( $\delta$ ).....	104
6.2.	TESTES DOS CANDIDATOS À INOCULANTES SELECIONADOS .....	110
6.2.1	<b>Resultados da composição química do banho.....</b>	<b>110</b>
6.2.2	<b>Efeito dos candidatos à inoculantes no aspecto da fratura..</b>	<b>113</b>
6.2.3	<b>Efeito dos candidatos à inoculantes na microestrutura .....</b>	<b>116</b>
6.2.4	<b>Efeito dos candidatos à inoculantes na fração volumétrica dos carbonetos.....</b>	<b>120</b>
6.2.5	<b>Quantidade de carbonetos primários por mm<sup>2</sup> (densidade planar de carbonetos primários).....</b>	<b>124</b>
6.2.6	<b>Efeito dos candidatos à inoculantes nas dimensões dos carbonetos primários .....</b>	<b>126</b>
6.2.6.1	Amostras sem inoculante .....	126
6.2.6.2	Amostras com inoculantes .....	129
6.3.	INVESTIGAÇÃO DOS MECANISMOS DE REFINO .....	131
6.3.1	<b>Efeito do CaSi como nucleante.....</b>	<b>131</b>
6.3.2	<b>Efeito do CaSi como soluto.....</b>	<b>134</b>
6.4.	INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO. ....	135

6.4.1	Influência da quantidade e técnica de adição na densidade planar de carbonetos primários $M_7C_3$ . ....	135
6.4.2	Influência da granulometria e da técnica de adição. ....	136
6.4.3	Influência do tempo de vazamento após inoculação. ....	139
6.5.	INFLUÊNCIA DO REFINO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS. ....	140
6.5.1	Resultado do teste de dureza. ....	140
6.5.2	Resultado do teste de desgaste abrasivo. ....	142
7.	CONCLUSÕES.....	145
8.	SUGESTÕES .....	147
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	148
10.	ANEXOS.....	165

## 1. INTRODUÇÃO

As ligas de ferro fundido branco de alto cromo (FBACr), baseadas no sistema Fe-Cr-C (ASENSIO, et al., 2003), são compostas praticamente de fase austenítica ou seus subprodutos (perlita, ferrita, martensita e ou combinação destas) e carbonetos de cromo ( $M_3C$ ,  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$ ), sendo utilizadas em ambiente onde a resistência ao desgaste abrasivo é um dos fatores predominantes, tais como, operações de moagem, trituração, transporte de material abrasivo, entre outros (ASENSIO, et al., 2003; DURMAN e ELWELL, 1985; MATSUBARA, 2001; MATTOS, 1999).

O aumento da resistência ao desgaste pode ser obtido mediante aumento da fração de carbonetos, mas ligas hipereutéticas tendem a possuir baixa tenacidade, limitando sua aplicação (Powell, 1980; BERNIS, 2003 e ZHUM GAHR, 1980).

Um modo de aumentar a tenacidade e a resistência ao desgaste abrasivo das ligas hipereutéticas é mediante o uso de técnicas de refino de grão (neste caso, refino dos carbonetos primários), mas a literatura disponível é muito escassa quanto ao refino de ligas hipereutéticas de ferro branco de alto cromo.

Por outro lado, a literatura relativa ao refino de grão em ligas de alumínio é abundante e bastante detalhada em termos de mecanismos de refino. Inicialmente, as teorias de refino de grão (notadamente em ligas de alumínio) centravam-se na questão de reduzir o raio crítico de nucleação mediante uso de inoculantes “adequados” (paradigma do nucleante). A busca por identificar as características necessárias a um inoculante “adequado” resultou em extensa fundamentação teórica quanto a aspectos como: 1) compatibilidade entre substrato e núcleo, tanto do ponto de vista termodinâmico (ângulo de contato) quanto do ponto de vista cristalográfico (grau de desajuste planar); 2) geometria do substrato (plana, esférica, rugosa); 3) tamanho mínimo de substrato (restrição ao crescimento livre); 4) quantidade de substrato; 5) distribuição de tamanho das partículas do substrato e 6) estabilidade do substrato (fenômenos de fadiga de inoculante e envenenamento).

Posteriormente se constatou que a presença de solutos (presentes no banho ou advindos do inoculante) tinha grande importância em impedir o crescimento dos núcleos formados (o que também gera refino), levando ao desenvolvimento de novas fundamentações relativas a evitar o crescimento dos núcleos. Deslocou-se o foco do paradigma do nucleante para o paradigma do soluto, à medida que se consolidava a

compreensão de que refinar é aumentar o número de núcleos e restringir seu crescimento. Neste novo enfoque (restringir crescimento), as pesquisas relativas à busca de solutos “adequados” levaram ao conceito de fator de restrição ao crescimento.

A literatura disponível sobre refino de ferros brancos hipereutéticos, além de escassa, costuma apresentar resultado quanto a ter ou não ter havido refino de grão (carbonetos) mediante adição deste ou aquele inoculante, apresentando pouco ou nenhum fundamento quanto ao mecanismo de atuação envolvido no inoculante. Comparando-se os conteúdos da literatura de refino de alumínio com a de refino de ferro branco hipereutético, constatam-se que a última situa-se ainda na fase de descobrir, empiricamente, quais são os compostos adequados ao refino dos carbonetos primários, inexistindo qualquer critério consolidado de seleção de inoculantes.

Na literatura relativa ao alumínio, há dois critérios (quantitativos) de seleção de inoculantes: grau de desajuste planar (relativo ao substrato ser ou não adequado como nucleante) e fator de restrição ao crescimento (relativo ao efeito de solutos em restringir o crescimento).

No presente trabalho, buscou-se utilizar destes dois critérios de seleção para delinear possíveis inoculantes ao refino de ligas hipereutéticas de ferros fundidos brancos de alto cromo.

## **1.1. OBJETIVOS**

O objetivo geral do trabalho consistiu em averiguar se é possível selecionar inoculantes de ferros fundidos brancos de alto cromo hipereutéticos com base em critérios racionais de seleção (fator de desajuste planar e fator de restrição ao crescimento).

### **1.1.1 Os objetivos específicos são:**

- i) Selecionar, com base em critérios da literatura, substratos (inoculantes) à refino de carboneto primário de liga hipereutética de ferro fundido branco de alto cromo.

- ii) Restringir a seleção dos inoculantes a refino à produtos facilmente disponíveis no mercado, normalmente utilizados nas indústrias de fundições de ligas ferrosas.
- iii) Testar experimentalmente os inoculantes, previamente selecionados de acordo com critérios da literatura, visando identificar qual que se apresenta com maior potencial refinador do carboneto primário.
- iv) Identificar o(s) mecanismo(s) de refino causado pelo inoculante que apresentou maior potencial de refino dos carbonetos primários.
- v) Avaliar a influência de algumas das variáveis de processo (quantidade e técnica de adição, granulometria do inoculante e tempo de vazamento após inoculação) no tamanho dos carbonetos primários visando delinear as melhores condições de adição.
- vi) Avaliar a influência do refino na dureza e resistência ao desgaste.

## 1.2. JUSTIFICATIVA

As ligas do sistema Fe-Cr-C são utilizadas em componentes expostos em condições de desgaste abrasivo, como é o caso da indústria de mineração, tendo grande atuação no Brasil. A utilização de materiais com partículas intermetálicas (carbonetos de cromo) de elevada dureza, como as ligas de ferro branco de alto cromo hipereutéticas, apresentam certa limitação de uso por apresentarem os carbonetos grosseiros, tornando a liga frágil e quebradiça, reduzindo a resistência ao desgaste. Diante de tal situação, se durante a solidificação e mediante uso de inoculante, reduzíssemos o tamanho de tais carbonetos e a distância entre eles, certamente teremos uma melhora significativa da vida útil dos componentes (peças). Portanto, desenvolveu-se este estudo com a finalidade de selecionar inoculantes para refinar os carbonetos primários, tendo como aspecto inovador o uso de critérios racionais (desajuste planar e fator de restrição ao crescimento) fundamentados e amplamente aplicados ao alumínio e suas ligas, mas pouco aplicado ao caso de ferro fundido branco de alto cromo hipereutético.

mediante uso de critérios racionais (desajuste planar e fator de restrição ao crescimento) fundamentados em literatura amplamente aplicada ao alumínio e suas ligas, mas pouco aplicada ao caso de ferro branco de alto cromo hipereutético, desenvolveu-se este estudo, tendo como aspecto inovador do trabalho a seleção racional de inoculantes para ligas hipereutéticas de ferros fundidos brancos de alto cromo.

### 1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO ESCRITO

Solidificação é um processo de nucleação e crescimento de cristais sólidos a partir de um líquido. Portanto, para que o material solidificado tenha menor tamanho de grão final é necessário se atuar na nucleação e/ou sobre o crescimento dos núcleos formados no início da solidificação.

O presente trabalho aborda, nos capítulos 2 e 3, os aspectos referentes a nucleação e crescimento, respectivamente, apresentando os fundamentos teóricos e os exemplos constantes da literatura relativa às ligas de alumínio, por ser o campo mais desenvolvido em termos de teoria de solidificação.

No capítulo 4 se apresenta brevemente conceitos básicos relativos a metalurgia das ligas hipereutéticas de ferro fundido branco de alto cromo e os textos disponíveis relativos ao refino de tais ligas.

No capítulo 5 se apresenta a estratégia e a metodologia empregada para a seleção e teste dos inoculante à refino do carboneto primário em ligas de alto cromo do sistema Fe-Cr-C, bem como, as técnicas de caracterização microestrutural e de propriedades mecânicas das amostras sem e com os inoculante.

No capítulo 6 se apresenta os resultados e discussões relativos aos experimentos realizados.

No capítulo 7 se apresenta as conclusões relativas a este estudo, onde fica evidenciado que é possível selecionar refinadores para os carbonetos primários de alto cromo do sistema Fe-Cr-C, utilizando o critério do desajuste planar.

No capítulo 8 se apresenta algumas sugestões para trabalhos futuros, dando continuidade a este estudo aqui desenvolvido.

No capítulo 9 apresentam-se as referências bibliográficas, nas quais, foi baseada toda a fundamentação para o desenvolvimento racional e científico deste estudo.



No capítulo 10 são apresentados os anexos contendo os resultados obtidos no desenvolvimento experimental deste trabalho.

## 2. NUCLEAÇÃO

O fenômeno de nucleação consiste na formação dos primeiros núcleos estáveis de átomos no estado sólido no interior de um líquido. Tal nucleação pode ser homogênea ou heterogênea, dependendo da disponibilidade de interfaces, conforme apresentado a seguir.

### 2.1. NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA

Entende-se por nucleação homogênea aquela que ocorre na ausência de substratos. A variação total de energia resultante da nucleação ( $\Delta G_t$ ) envolve duas parcelas de energias, onde uma é de caráter superficial ( $\Delta G_s$ ) e outra de caráter volumétrico ( $\Delta G_v$ ), conforme mostra a equação 1.

$$\Delta G_t = \Delta G_s + \Delta G_v \quad (\text{Eq. 1})$$

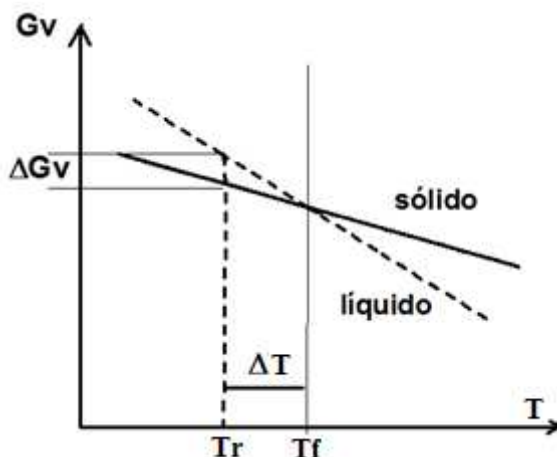
A variação de energia volumétrica corresponde à mudança do estado líquido para o sólido, sendo esta a força motriz para nucleação, enquanto a variação de energia superficial corresponde à criação de superfície (interface sólido/líquido), sendo a barreira energética à solidificação.

Portanto, para que ocorra a nucleação homogênea, é necessário que haja energia volumétrica ( $\Delta G_v$ ) suficiente para compensar a criação de superfície, resultando na necessidade de um superresfriamento ( $\Delta T$ ), conforme Figura 1.

A Figura 1 mostra um esquema de energia livre de formação de núcleo sólido a partir do líquido, sendo a temperatura de fusão ( $T_f$ ) a temperatura de equilíbrio termodinâmico das duas fases. Abaixo de  $T_f$  a fase sólida é estável e acima de  $T_f$  a fase líquida é estável.

Observa-se na Figura 1, para ocorra a formação da fase sólida necessita-se de uma variação de energia volumétrica ( $\Delta G_v$ ) entre o líquido e o sólido para possibilitar a nucleação da fase sólida, que demanda de um dado superresfriamento ( $\Delta T$ ).

Figura 1: Variação de energia livre de Gibbs entre líquido e sólido.



Fonte: PORTER et al. (1999).

As equações 2 e 3 expressão a relação (quadrática) entre  $\Delta G$ s e o raio do núcleo e a relação (cúbica) entre  $\Delta G_v$  e o raio do núcleo, respectivamente.

$$\Delta G_S = 4\pi r^2 \gamma_{NL} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\Delta G_V = -\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \frac{L_f \Delta T}{T_f} \quad (\text{Eq. 3})$$

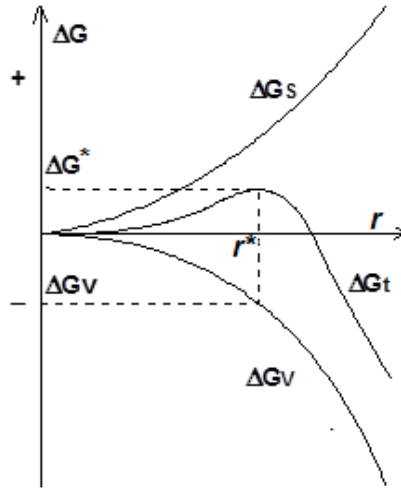
A Figura 2 ilustra tais relações, onde se constata que para haver nucleação, é necessário que o embrião possua um raio acima do raio crítico ( $r^*$ ).

Note-se que o valor de raio crítico ( $r^*$ , Figura 2) está associado a um valor de  $\Delta G_v$  (Figura 1) que por sua vez está associado a um valor de superresfriamento ( $\Delta T$ ), conforme Figuras 1 e 3. De tais aspectos resulta ser necessário um certo superresfriamento ( $\Delta T$ ) para que haja nucleação, conforme Figura 3 e equação 3.

A Figura 3 mostra uma curva de resfriamento para uma metal puro, onde se percebe que o líquido necessita estar a uma temperatura inferior (no tempo  $t_1$ ) a temperatura de fusão ( $T_f$ ), ou seja, a um

determinado superresfriamento térmico ( $\Delta T$ ) para que ocorra a formação de núcleo estáveis.

Figura 2: Balanço energético para nucleação homogênea em função da temperatura.



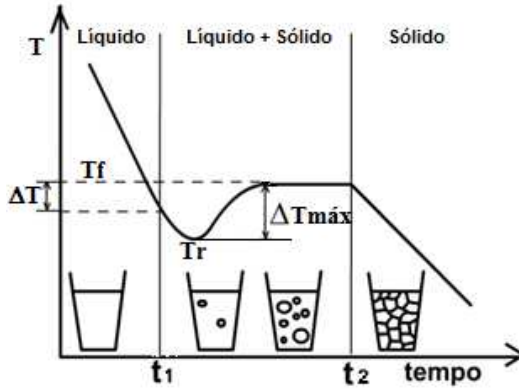
Fonte: GARCIA (2007)

Este raio crítico é dado pela equação 4

$$r^* = \frac{2\gamma_{NL}T_f}{L_f\Delta T} \quad (\text{Eq. 4})$$

A Figura 3 mostra que na temperatura de superresfriado ( $T_r$ ), ou seja, no superresfriamento máximo ( $\Delta T_{\text{máx}}$ ) é onde ocorre a maior taxa de nucleação (Figura 4) de forma extremamente rápida. Até o ponto  $T_r$  os núcleos podem se dissolverem ou ficarem inativos e a partir deste ponto crescem formando os respectivos grãos, ocasionando a solidificação.

Figura 3: Curva de resfriamento de metal puro.



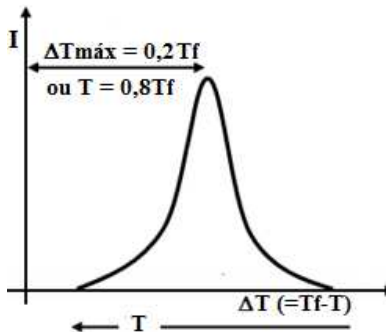
Fonte: Adaptado de FILHO e DAVIES (1978, p.12)

Por outro lado, a taxa de nucleação homogênea ( $I_{\text{hom}}$ ) que é o número de núcleos críticos por unidade de volume, é calculada pela equação 5 (GARCIA, 2007).

$$I_{\text{hom}} = \left( \frac{D}{a^2} \right) \left( \frac{4\pi^{*2}}{a^2} \right) C_L \exp \left( - \frac{16\pi\gamma_{SL}^3 T_f^2}{3L_f^2 \Delta T^2 k T_r} \right) \quad (\text{Eq. 5})$$

A taxa de nucleação ( $I_{\text{hom}}$ ) varia com a temperatura (e superresfriamento) de acordo com Figura 4.

Figura 4: Influência do superresfriamento na taxa de nucleação



Fonte: Adaptado de DAVIES (1973)

Experimentos de solidificação homogênea mostram que o superresfriamento máximo é de cerca de  $0,18T_f$ , conforme mostra a Tabela 1 (DAVIES, 1973) e Figura 4. Sob tais condições, o raio crítico seria de  $10^{-9}$  m e o núcleo possuiria cerca de 200 átomos.

Tabela 1: Dados do superresfriamento ( $\Delta T$ ) de alguns metais.

Metal	Temperatura de Fusão (K)	$\Delta T$ (°C)	$T/T_f$
Mercúrio	234,3	58	0,287
Gálio	303	76	0,250
Estanho	505,7	105	0,208
Bismuto	544	90	0,166
Chumbo	600,7	80	0,133
Antimônio	903	135	0,150
Alumínio	931,7	130	0,140
Germânio	1231,7	227	0,184
Prata	1233,7	227	0,184
Ouro	1336	230	0,172
Cobre	1356	236	0,174
Manganês	1493	308	0,206
Níquel	1725	319	0,185
Cobalto	1763	330	0,187
Ferro	1803	295	0,164
Paládio	1828	332	0,182
Platina	2043	370	0,181
Dados de Turnbull.			

Fonte: DAVIES (1973, p.19)

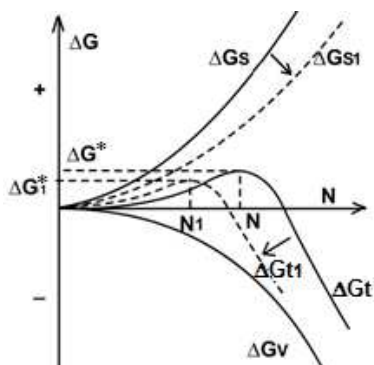
Na prática industrial, tais superresfriamentos não são atingidos, pois existem partículas (substratos) dispersas no líquido que favorecem a nucleação, conforme discutido a seguir.

## 2.2. NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA

Nucleação heterogênea é aquela que ocorre a partir de substratos presentes no líquido, sendo o caso dos processos de solidificação industriais.

A presença de um substrato que diminua a energia de superfície (de  $\Delta G_s$  para  $\Delta G_{s1}$ ) favorece a nucleação, conforme equação 2 e Figura 5, pois reduz a barreira energética ( $\Delta G_s$ ) do processo e resulta em núcleos com mesmo  $r^*$ , porém com menor número de átomos (N).

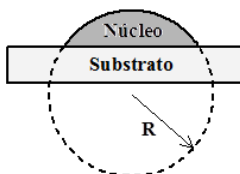
Figura 5: Redução da energia livre ( $\Delta G$ s) à nucleação heterogênea.



Fonte: Adaptado de DAVIES (1973)

Note-se que a presença do substrato ( $\Delta G_t1$  na Figura 5) possibilitou formar um núcleo de mesmo raio crítico que aquele que teria na nucleação homogênea ( $\Delta G_t$  na Figura 2 e 5), porém com menor número de átomos ( $N1$  na Figura 5), conforme ilustrado na Figura 6. O efeito do substrato é reduzir o número de átomos para formar o núcleo.

Figura 6: Modelo de calota esférica.



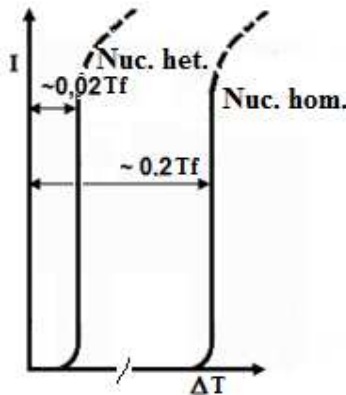
Fonte: Adaptado de DAVIES (1973)

(Quanto à taxa de nucleação heterogênea, na presença de substratos (Ihet), é expressa segundo a equação 6 (GARCIA, 2007)).

$$I_{het} = \left( \frac{D}{a^2} \right) \left( \frac{2\pi r^{*2} (1 - \cos \theta)}{a^2} \right) C_a \exp \left[ \left( - \frac{16\pi \gamma_{SL}^3 T_f^2}{3L_f^2 \Delta T^2 kTr} \right) f(\theta) \right] \quad (\text{Eq. 6})$$

A Figura 7 ilustra as diferenças entre as taxas de nucleação homogênea e heterogênea.

Figura 7: Efeito do inoculante na taxa de nucleação.



Fonte: Adaptado de DAVIES (1973, p.25)

Finalmente, uma vez formado o núcleo, este passa a crescer e a velocidade de crescimento é tanto maior quanto maior for o superresfriamento.

Portanto, a nucleação heterogênea, por ocorrer em menor superresfriamento que a homogênea gera um crescimento mais lento dos núcleos.

Em resumo, a adição de inoculantes, ou seja, de substratos possibilita:

- 1 – que a nucleação ocorra em menores superresfriamentos;
- 2 – que haja maior número de núcleos formados (em relação a ausência de substratos) para um mesmo superresfriamento;
- 3 – que haja menor crescimento dos núcleos formados, pois estes nuclearam em maior temperatura (menor superresfriamento).

De tais aspectos, resulta que a nucleação heterogênea oportuniza diminuição do tamanho de grão final, isto é, refino.



Todavia, a presença de elementos dissolvidos no banho, também oportuniza nucleação, por gerar superresfriamento constitucional, conforme será visto no item **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

Não é qualquer substrato que atua como inoculante, pois há fatores que determinam sua eficiência conforme discutido a seguir.

## 2.3. CRITÉRIOS DE SELEÇÃO DE SUBSTRATOS

Há fatores geométricos e químicos que favorecem a eficácia de um substrato, conforme apresentado a seguir.

### 2.3.1 Composição do substrato

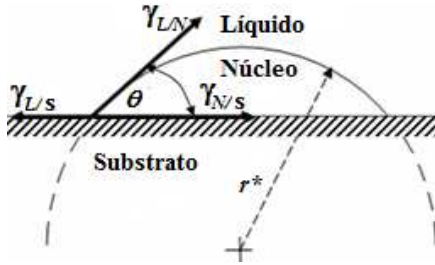
#### 2.3.1.1 Molhabilidade

A teoria desenvolvida por Turnbull, para explicar o surgimento de um embrião na superfície de um agente nucleante (substrato), no caso da nucleação heterogênea, o qual considerou a geometria de uma calota esférica sobre uma superfície planar (Figura 8), mostrando que o fator crítico, é o ângulo de contato-molhamento ( $\theta$ ), entre o núcleo e o substrato (DAVIES, 1973 ; FILHO, 1978 ; CHRISTIAN, 1975).

A estabilidade do núcleo exige equilíbrio das tensões superficiais (Figura 8) no ponto de junção entre as três superfícies (GARCIA, 2007), considerando que:

- i)  $\theta$  = ângulo entre a interface do núcleo e a interface do líquido;
- ii)  $\gamma_{LS}$  = energia interfacial líquido / substrato;
- ii)  $\gamma_{NS}$  = energia interfacial núcleo / substrato;
- iii)  $\gamma_{LN}$  = energia interfacial líquido / núcleo.

Figura 8: Nucleação heterogênea de uma calota esférica sobre a superfície plana de um agente nucleante.



Fonte: PORTER (2008)

Assim, para um dado volume de sólido a energia interfacial total é minimizada quando o núcleo apresentar uma forma de calota esférica com um ângulo de molhamento ( $\theta$ ) (Figura 8). Nominalmente o equilíbrio é dado pela equação 7 e o ângulo de molhamento ( $\theta$ ) pela equação 8 (PORTER, 2008).

$$\gamma_{LS} = \gamma_{NS} + \gamma_{LN} \cdot \cos \theta \quad \text{Eq. 7}$$

e / ou

$$\cos \theta = (\gamma_{LS} - \gamma_{NS}) / \gamma_{LN} \quad \text{Eq. 8}$$

Adotando-se um procedimento similar ao da nucleação homogênea, pode-se determinar a energia livre total ( $\Delta G_{Het}$ ) de nucleação heterogênea através das equações 9 e 10 (PORTER, 2008).

$$\Delta G_{het} = \left\{ -\frac{1}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \gamma_{LN} \right\} f_{(\theta)} \quad \text{ou} \quad \text{Eq. 9}$$

$$\Delta G_{het} = \Delta G_{hom}^* f_{(\theta)} \quad \text{Eq. 10}$$

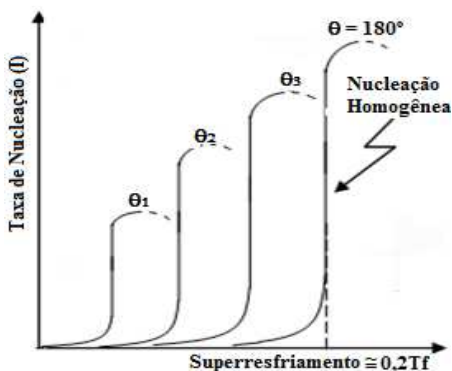
Onde:

$$f_{(\theta)} = (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 / 4$$

Portanto, quando  $\theta = 180^\circ$  o núcleo não interage com o substrato,  $f_{(\theta)} = 1$  e resulta numa nucleação homogênea, indicando que o substrato não é eficiente. Quando  $\theta = 0^\circ$  o núcleo fica bem esparramado sobre o substrato (como um filme), assim o  $f_{(\theta)} = 0$  e também  $\Delta G_{Het} = 0$ , indicando que o substrato é eficaz.

A Figura 9 ilustra que ao se reduzir o ângulo de contato ( $\theta$ ), há uma redução no superresfriamento ( $\Delta T$ ) necessário para a nucleação, novamente indica aumento da eficácia do inoculante.

Figura 9: Influência do superresfriamento e do ângulo de molhamento na taxa da nucleação heterogenia.



Fonte: FILHO (1978).

Do exposto, resulta que a seleção de inoculantes poderia se basear em critérios de energia de interfaces (nucleante/embrião, nucleante/líquido e embrião/líquido). Todavia, tais dados não estão disponíveis na literatura, o que dificulta o procedimento de seleção de agentes nucleantes.

Finalmente, cabe registrar que o modelo acima descrito (modelo de calota esférica) prevê que a eficiência do inoculante aumenta com a redução do ângulo de contato.

Simulações de solidificação demonstram que tal modelo perde validade para ângulos de contato abaixo de 40 graus, pois surge uma restrição ao crescimento, conforme apresentado no item 2.3.2.3.

### 2.3.1.2 Cristalinidades do núcleo e do substrato.

Neste capítulo é apresentado sobre as teorias que correspondem ao desajuste linear e planar, sendo os critérios da cristalinidade do núcleo e do substrato.

#### 2.3.1.2.1 Desajuste linear

Turnbull and Vonnegut (apud Bramfitt, 1970), postularam que para um substrato ser efetivo como nucleante deveria apresentar similaridade de estrutura cristalina e de parâmetro de rede entre o substrato ( $a_s$ ) e o núcleo ( $a_n$ ). Tal similaridade é medida pelo grau de desajuste linear entre os parâmetros de reticulado ( $\delta_L$ ) definido pela equação 11:

$$\delta_L = \frac{\Delta a}{a_n} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde:

$\Delta a = a_s - a_n$  = diferença entre a aresta do cristal do substrato e do núcleo.

O postulado de Turnbull and Vonnegut se baseou em estudos de nucleantes para gelo, mercúrio e alumínio, mostrando que se obtinha maior eficiência de nucleação (menores superresfriamentos) com o emprego de substratos com menor desajuste linear ( $\delta$ ) em relação ao sólido a ser nucleado.

#### 2.3.1.2.2 Desajuste planar

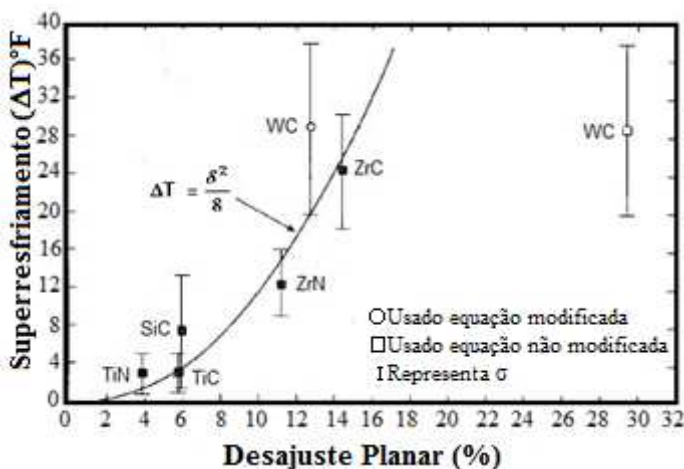
Bramfitt (1970) realizou experimentos com 20 tipos de substratos distintos (carbonetos e nitretos) sobre a solidificação de ferro puro eletrolítico (portanto, para a nucleação de ferrita delta).

Dentre os 20 substratos, 14 não se mostraram efetivos, pois se dissolviam no líquido. Os 6 tipos de substratos (que permaneciam

sólidos no ferro líquido) apresentaram graus variáveis de superresfriamento, evidenciando diferentes eficácias de nucleação, conforme mostra a Figura 10.

Bramfitt (1970) observou que o valor de desajuste linear (Turnbull) para o caso do WC era muito grande (29,4%), devido à diferença de estrutura cristalina entre o WC (hexagonal) e o ferro delta (cúbico). Tal valor elevado indicaria que o WC não seria substrato eficaz (Figura 10), estando em desacordo com o observado experimentalmente (pois WC resultou em fraca inoculação, mas ainda eficaz).

Figura 10: Desajuste de reticulado de cinco substratos nucleantes do ferro delta em função do superresfriamento.



Fonte: BRAMFITT (1970).

Bramfitt (1970) percebeu que a equação de Turnbull and Vonnegut (eq. 11), apresenta limitação na seleção de uma relação cristalográfica, uma vez que, apenas planos similares de arranjo atômicos são considerados.

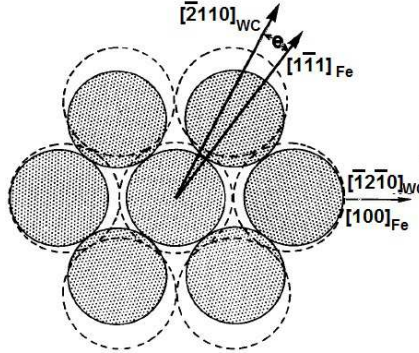
A Figura 11 mostra o desajuste planar entre o plano (0001) do carboneto de tungstênio (WC - substrato) e o plano (110) do ferro delta ( $\text{Fe}\delta$  - núcleo sólido formado), impossibilitando o uso da equação de Turnbull and Vonnegut, devido a diferença angular entre a direção  $[1\bar{1}1]$  do  $\text{Fe}\delta$  e  $[\bar{2}110]$  do WC (BRAMFITT, 1970).

No caso da Figura 11, para o cálculo do desajuste planar, Bramfitt modificou a equação 11 (de Turnbull), acrescentando o termo angular entre as diferentes direções cristalográficas nos respectivos planos. Assim, a equação 11 modificada pode ser escrita de duas formas, sendo a equação 12 a primeira forma, que relaciona apenas os planos em que as direções de menor índice são similares e em ângulo de 90° (quadrante) e, a equação 13 representa a segunda forma, onde apresenta o termo angular na equação (BRAMFITT, 1970).

$$\delta = \frac{\delta_1 + \delta_2 + \delta_3}{3} * 100 \quad \text{Eq. 12}$$

Os valores  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  e  $\delta_3$  são os desajustes ao longo das três direções de menor índice dentro de um quadrante de 90° dos planos do substrato e do núcleo sólido formado.

Figura 11: Relação cristalográfica na interface (0001) WC e (110) Fe $\delta$ .



Fonte: BRAMFITT (1970)

A segunda forma da equação modificada para calcular o desajuste planar, entre o núcleo e o substrato segundo Bramfitt (1970), é mostrado na equação 13.

$$\delta = \sum_{i=1}^3 \delta_{(hkl)_N}^{(hkl)_S} \frac{1}{3} \left[ \frac{|(d[hkl]_S^i \cos \varpi) - d[hkl]_N^i|}{d[hkl]_N^i} \right] * 100(\%) \quad \text{Eq. 13}$$

Onde:  $(hkl)_S$  e  $(hkl)_N$  são os menores índices dos planos do substrato e do núcleo solidificado,  $[hkl]_S$  e  $[hkl]_N$  são os menores índices nos planos  $(hkl)_S$  e  $(hkl)_N$ , respectivamente,  $d[hkl]$  é o espaçamento na direção  $[hkl]$ ,  $\omega$  é o ângulo entre  $[hkl]_S$  e  $[hkl]_N$  e  $i$  é uma das três direções do cristal com o menor índice das direções (BRAMFITT, 1970 ; SEETHARAMAN e CRAMB, 2006).

A equação 13 permite combinar duas fases com estruturas cristalográficas de planos diferentes, ajustando a diferença do ângulo entre as direções dos dois planos, pelo termo  $\cos\omega$ .

Utilizando os dados, apresentados na Figura 11, se constata que o parâmetro de desajuste planar (de Bramfitt) apresenta melhor consistência com valores de superresfriamento que o parâmetro de desajuste linear (de Turnbull).

Bramfitt (1970) mostrou que há uma relação entre o desajuste do reticulado ( $\delta$ ) e o superresfriamento ( $\Delta T$ ), que é dada pela equação 14.

$$\Delta T = \frac{\delta^2}{8} \quad \text{Eq. 14}$$

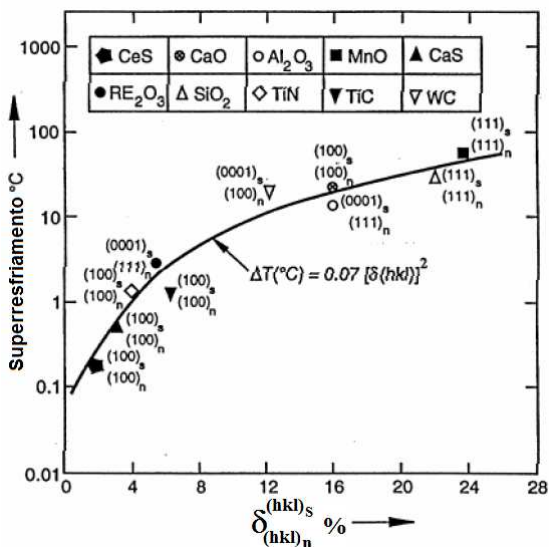
Bramfitt (1970), mostrou que, o desajuste de reticulado entre o núcleo e o substrato, quando igual e/ou inferior a 6%, possui elevado potencial de nucleação, quando os valores ficam entre 6 a 12%, são nucleantes moderados e acima de 12% são menos efetivos como nucleantes (BRAMFITT, 1970 ;SERANTONI, 2009).

Outros pesquisadores também confirmaram a consistência da relação entre parâmetro de desajuste planar e grau de superresfriamento para diferentes sistemas, conforme descrito a seguir:

#### 2.3.1.3 Inclusões como nucleantes em aços (fase primária ferrita delta)

Grong (apud SEETHARAMAN e CRAMB, 2006) estudou o efeito de várias inclusões (substratos) em aços (nucleantes de ferrita delta), constatando correlação entre superresfriamento e grau de desajuste cristalino conforme Figura 12.

Figura 12: Relação entre o desajuste planar Bramfitt e o superresfriamento



Fonte: GRONG apud SEETHARAMAN e CRAMB (2006).

#### 2.3.1.4 Óxidos como nucleantes em ferro de alta pureza (ferrita delta)

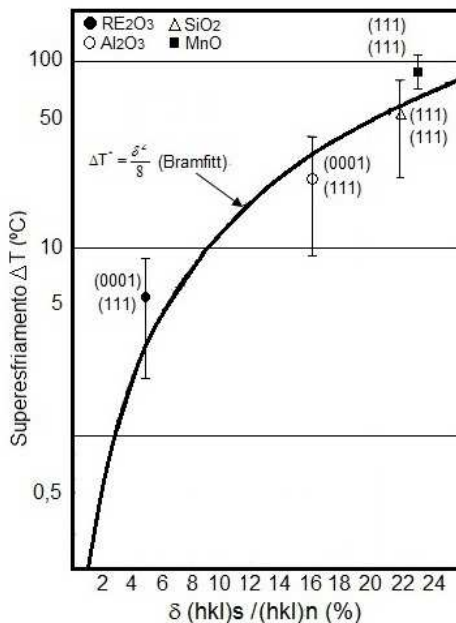
Ohashi et al. (1977) mostrou relação entre desajuste do reticulado dos óxidos de terras raras (RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MnO e o superresfriamento necessário para nucleação da ferrita delta (Feδ) em ferro de alta pureza, havendo similaridade com os dados obtidos por Bramfitt (1970), conforme mostra a Figura 13 (SERATONI, 2009).

Na Figura 13, observa-se que o valor do superresfriamento no caso do RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é significativamente menor do que do SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MnO.

O óxido de terras raras (RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) utilizados por Ohashi et al. (1977) foi o Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mostrando que o desajuste planar entre o plano (0001) do Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do plano (111) do ferro delta (Feδ) resultaram num superresfriamento de 5°C (Figura 13).



Figura 13: Superresfriamento dos substratos em função do desajuste planar.



Fonte: OHASHI et al. (1977); SERATONI (2009).

### 2.3.1.5 Ligas de magnésio

Yahn et al. (2010), justificaram o melhor desempenho do estrôncio (Sr) em relação ao antimônio (Sb) no refino e modificação da fase Mg<sub>2</sub>Si em ligas de magnésio, utilizando o conceito do desajuste planar de Bramfitt (1970), constatando que o Sr apresenta menor desajuste (0,69%) que o Sb (1,72%) em relação ao Mg<sub>2</sub>Si.

### 2.3.1.6 Nucleantes de austenita e de carbonetos em sistema Fe-V-C

Seratoni (2009) estudou a nucleação e crescimento do eutético austenita com carboneto de vanádio (VC) em ligas Fe-V-C, utilizando

adições de alumínio (Al) e titânio (Ti) na presença, no banho, de oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S) os quais, formam compostos, atuando como nucleantes do banho.

Em seu estudo Seratoni (2009), verificou que:

- i) A alumina não é um nucleante para a austenita por apresentar o menor desajuste do reticulado ( $\delta$ ) no plano  $(110)\gamma// (0001)_{Al_2O_3}$  de 12,4% e é considerado moderado para o VC por apresentar o menor desajuste do reticulado no plano  $(100)_{VC} // (0001)_{Al_2O_3}$  de 11,2%.
- ii) O carbonitreto de titânio  $[Ti(C,N)]$  é um nucleante bastante efetivo para a nucleação do VC, por apresentar o menor desajuste do reticulado ( $\delta$ ) no plano  $(100)_{VC} // (100)_{Ti(C,N)}$  de 4,4% e, considerado fraco nucleante da austenita, por apresentar o menor desajuste do reticulado ( $\delta$ ) no plano  $(110)\gamma // (100)_{Ti(C,N)}$  de 13,7%.

Portanto, a alumina foi considerada moderada nucleante para o carboneto de vanádio ( $\delta = 11,2\%$ ) e o carboneto de titânio é um eficiente nucleante para o carboneto de vanádio ( $\delta = 4,4\%$ ).

Em resumo, o critério de desajuste planar, além de fornecer uma base racional (quantitativa) para seleção de candidatos à inoculante, é de aplicação mais fácil do que o critério de ângulo de molhamento ( $\theta$ ), pois neste último, frequentemente não se dispõe dos valores de energia de interface para se executar uma seleção preliminar de inoculantes.

Na presente proposta de tese, foi utilizado o critério de desajuste planar para seleção de candidatos à inoculantes de carbonetos primários de ferros fundidos branco de alto cromo, conforme apresentado no capítulo 5, correspondente ao desenvolvimento experimental.

### 2.3.1.7 Estabilidade do substrato

A questão da estabilidade do substrato é bastante complexa porque há registros na literatura de diversas interações que podem ocorrer e que resultam tanto em melhoria quanto em prejuízo de desempenho (envenenamento) do inoculante, conforme segue.

#### 2.3.1.7.1 Dissolução do substrato

Bramfitt (1970) identificou que dentre os 20 tipos de substratos testados em ferro puro, 14 não se revelaram efetivos porque se dissolviam no líquido. No caso do carboneto de vanádio e do nitreto de titânio, ambos apresentam desajuste planar inferior a 1% para a ferrita delta, indicando que seriam substratos potentes. Todavia ambos se revelam ineficazes, pois se dissolvem no ferro líquido.

#### 2.3.1.7.2 Reações *in situ*

Estudos mostram que ao se adicionar  $\text{TiB}_2$  como inoculante de alumínio, há a formação de uma camada (*in situ*) de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  sobre  $\text{TiB}_2$  que oportuniza a nucleação de alumínio, revelando que o agente nucleante efetivo é a camada de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  que se forma durante o contato de  $\text{TiB}_2$  com o alumínio líquido (GREER, 2003).

No caso dos ferros fundidos nodulares, também há evidências de que o núcleo efetivo para formação de grafita é uma camada de óxidos (Mg, Al, Si, Ti) que se forma (*in situ*) sobre sulfetos (Ca, Mg, Sr) formados durante a nodularização (SKALAND, 2005).

#### 2.3.1.7.2.1 Aglomeração e decantação do substrato

Aglomeração ou decantação de partículas de inoculantes dispersas no líquido tendem a prejudicar o desempenho do inoculante, razão pela qual o tempo de manutenção do banho líquido (após inoculação) altera a eficiência do inoculante (GREER, 2003).

#### 2.3.1.7.2.2 Envenenamento

No caso de ligas de Al-Si, teores acima de 3%Si na liga reduzem o efeito do inoculante a base de Al-Ti-C, causando o chamado

envenenamento pelo silício. Tal envenenamento seria causado pela conversão de TiC em SiC (GREER, 2003).

No caso de uso de Al-Ti-B para inocular alumínio, o Zr atua como veneno, pois dissolve a camada de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  (formada *in situ* sobre a partícula de  $\text{TiB}_2$ ) que atua como inoculante efetivo (CANTOR, 2003) para alumínio.

Em resumo, não basta que o inoculante possua adequada molhabilidade (ou cristalinidade) para atuar como um nucleante efetivo. Aspectos particulares de cada sistema (dissolução, aglomeração, decantação, reações *in situ*) também afetam o desempenho do inoculante.

### 2.3.2 Geometria do substrato

O modelo clássico de nucleação heterogênea, baseado na calota esférica (Figura 8) focaliza a importância do ângulo de contato sob uma superfície plana (substrato). Outros aspectos da geometria do substrato também interferem na nucleação, conforme abordado a seguir.

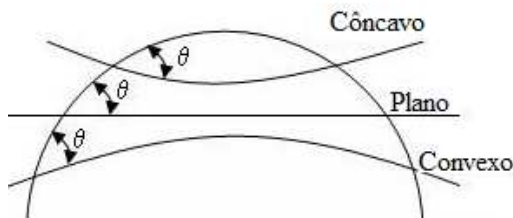
#### 2.3.2.1 Efeito do sentido de curvatura do substrato

Se o substrato apresentar uma curvatura significativa em relação ao tamanho do embrião, o volume do embrião também poderá variar. A Figura 15 mostra três núcleos com iguais raios e ângulos de contato em situações de um substrato plano, côncavo e convexo (GARCIA, 2007; CHALMERS, 1964).

Observando a Figura 14 pode-se dizer que a nucleação num substrato convexo é mais difícil do que sobre um substrato côncavo (SEETHARAMAN e CRAMB, 2006).

É evidente que o núcleo que tem menor volume (número de átomos) é aquele quando o substrato é côncavo, necessitando de menor superresfriamento para a sua nucleação (CHALMERS, 1964).

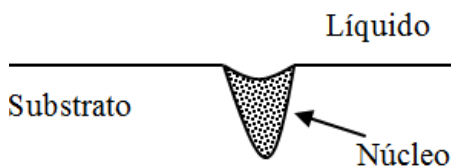
Figura 14: Variação do volume do núcleo em função da curvatura da superfície do substrato



Fonte: GARCIA (2007); CHALMERS (1964).

Um caso extremo do substrato côncavo é a existência de uma trinca no substrato (Figura 15), onde o volume do líquido preenchendo este espaço é pequeno e a nucleação ocorre com superresfriamento muito baixo (GARCIA, 2007). Assim, se um núcleo se formar na raiz de uma trinca, o volume crítico poderá ser muito pequeno, mesmo se o ângulo de molhamento ( $\theta$ ) é consideravelmente grande (PORTER, 2008), conforme mostra a Figura 15.

Figura15: Estabilidade de um núcleo numa trinca



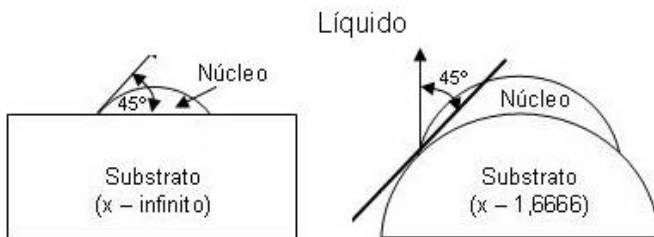
Fonte: CHALMERS (1964).

#### 2.3.2.2 Efeito do raio de curvatura do substrato sobre a nucleação

Se o substrato apresentar dimensões comparáveis às do núcleo, deve-se comparar a relação ( $x$ ) entre o raio de curvatura do substrato ( $R$ ) e o raio crítico do núcleo ( $R_c$ ). A Figura 16 mostra a mudança no volume sólido devido à alteração da curvatura de uma superfície plana

para uma superfície cuja relação ( $x$ ) entre o raio do substrato ( $R$ ) e o raio crítico do núcleo ( $r^*$ ) é igual a 1,6666, correspondendo a um ângulo de contato de  $45^\circ$  (SEETHARAMAN e CRAMB, 2006; SERANTONI, 2009).

Figura 16: Efeito do raio do substrato com o raio do núcleo.



Fonte: SEETHARAMAN e CRAMB (2006); SERATONI (2009)

Observa-se (Figura 16) que para a superfície convexa, exige-se maior quantidade de átomos do que para a côncava, para formar um núcleo com tamanho de raio crítico ( $r^*$ ), resultando diferentes tendências de nucleação em diferentes partes de um substrato rugoso, correspondente aos picos e vales da superfície (SERATONI, 2009).

Portanto, segundo a equação desenvolvida por Fletcher (apud SEETHARAMAN e CRAMB, 2006), pode-se determinar a eficiência de nucleação sobre um substrato esférico em função do ângulo de contato e a relação ( $x$ ) entre o raio do substrato ( $R$ ) e o raio crítico ( $r^*$ ), conforme equação 15.

$$f_{(m,x)} = 1 + \left( \frac{1-mx}{g} \right)^3 + x^3 \left[ 2 - 3 \left( \frac{x-m}{g} \right) + \left( \frac{x-m}{g} \right)^3 \right] + 3mx^2 \left( \frac{x-m}{g} - 1 \right) \quad \text{Eq.15}$$

Onde :

$f_{(m,x)}$  = fator geométrico similar ao  $f_{(\theta)}$  e equivale a  $2 f_{(\theta)}$

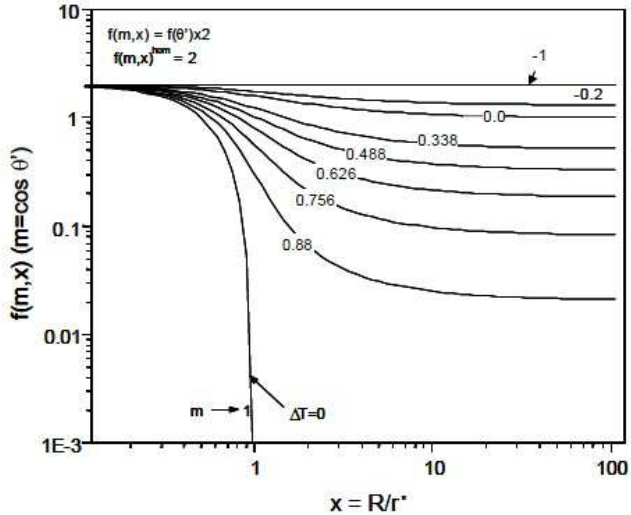
$$m = \cos(\theta)$$

$$x = R / r^*$$

$$g = (1 + x^2 - 2mx)^{1/2}$$

A Figura 17 mostra a variação do fator geométrico ( $f_{(m,x)}$ ) em função de  $x$  ( $R/r^*$ ) para diferentes valores de  $m$  ( $\cos\theta$ ).

Figura 17: Efeito da relação da curvatura do substrato com a curvatura do núcleo ( $x$ ) e do ângulo de contato ( $m$ ) sobre o fator geométrico ( $f_{(m,x)}$ ) de acordo com Fletcher.



Fonte: SEETHARAMAN e CRAMB (2006).

Portanto, observa-se (Figura 17) que para baixos valores de  $x$  (substratos pequenos em relação ao raio crítico), o substrato não serve como sítio de nucleação e  $f_{(m,x)}$  tende a 2, ou seja,  $f_{(\theta)} = 1$ , sendo que o superresfriamento necessário para a nucleação é igual ao da nucleação homogênea. (SEETHARAMAN e CRAMB, 2006 ; SERANTONI, 2009).

Por outro lado, para um dado ângulo de contato ( $m$ ), a partícula será mais eficiente como sítios de nucleação heterogênea se o substrato é muito maior do que o núcleo, ou seja, tendendo ao infinito ( $x \rightarrow \infty$ ) (SEETHARAMAN e CRAMB, 2006).

Portanto pode-se dizer que:

- a) Para qualquer ângulo de contato, sendo que, teta ( $\theta$ ) é inverso de  $m$ , a redução do raio do substrato ( $R$ ) em relação

ao raio crítico ( $r^*$ ) gera perda de eficiência do substrato (aumenta  $f_{(0)}$ ) e o superresfriamento necessário à nucleação aumenta. Há um limite inferior de raio de substrato, abaixo do qual não há nucleação heterogênea.

- b) Para um dado tamanho de substrato ( $R$ ), o aumento do ângulo de contato (redução de  $m$ ) gera perda de eficiência de inoculação. Portanto, o aumento da molhabilidade, aumenta “ $m$ ” e a eficiência de inoculação.

Em resumo, partículas esféricas muito pequenas (baixo  $R/r^*$ ) não são nucleantes eficientes, mesmo que haja elevada molhabilidade entre o substrato e o núcleo.

Por outro lado, o modelo acima sugere que partículas planas ( $R = \infty$ ) muito pequenas (por exemplo, formato de um disco ou plaqueta) e com elevada molhabilidade resultariam em aumento da eficiência de inoculação. Aqui, o modelo não é válido para ângulos de contato abaixo de 40 graus devido à restrição ao crescimento discutida a seguir.

#### 2.3.2.3 Efeito do tamanho do substrato (restrição ao crescimento livre)

Greer (2000) considerou o caso de um substrato plano sobre o qual ocorre a nucleação de um embrião (núcleo) com elevada molhabilidade para com o substrato, conforme mostra a Figura 18.

Inicialmente se observa que a nucleação ocorre sobre a partícula (substrato) e cresce lateralmente até as bordas, devido à elevada molhabilidade.

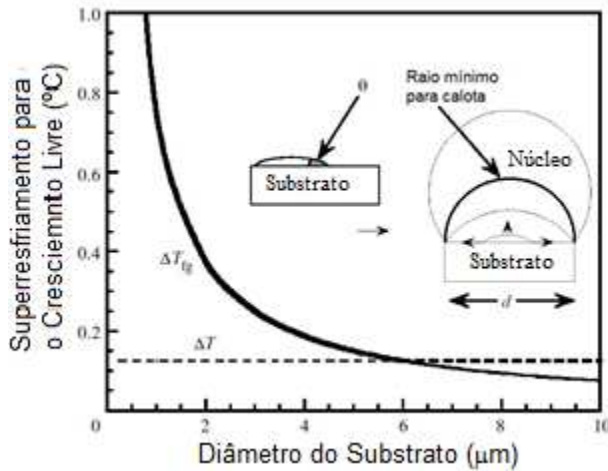
Neste processo, há o crescimento do núcleo (tanto na altura quanto na largura) implicando na redução de seu raio de curvatura ( $r$ ) da interface com o líquido.

Paralelamente, a redução do raio de curvatura (com o crescimento do embrião) demanda maiores superresfriamentos ( $\Delta T_{fg}$ ) para que o núcleo seja estável.

Atinge-se então uma geometria em que o raio de curvatura do núcleo é a metade do diâmetro da partícula (considerada como um disco plano de diâmetro “ $d$ ”). Para que o embrião possa continuar a crescer (reduzir seu raio de curvatura), torna-se necessário maior superresfriamento.



Figura 18: Superresfriamento para vencer a restrição ao crescimento livre na adição de TiB<sub>2</sub> em alumínio.



Fonte: Adaptado de GREER et al. (2000); GREER (2003).

Portanto, quanto menor o tamanho de substrato, maior o superresfriamento necessário ao seu crescimento.

Para um dado superresfriamento, há um tamanho mínimo de substrato (plano e com molhabilidade) abaixo do qual pode haver formação do núcleo, mas este não cresce, permanecendo dormente (inativo) e sendo ineficiente para a nucleação.

Tal condição ( $d > 2r$ ) é conhecida como critério de crescimento livre.

O superresfriamento para o crescimento livre ( $\Delta T_{fg}$ ) constitui uma barreira para o crescimento efetivo de novos grãos e está relacionado com o diâmetro do substrato “d”, conforme expressa a equação 16 (GREER, 2003).

$$\Delta T_{fg} = \frac{4\gamma_{LN}}{\Delta S_v d} \quad \text{Eq. 16}$$

Onde :

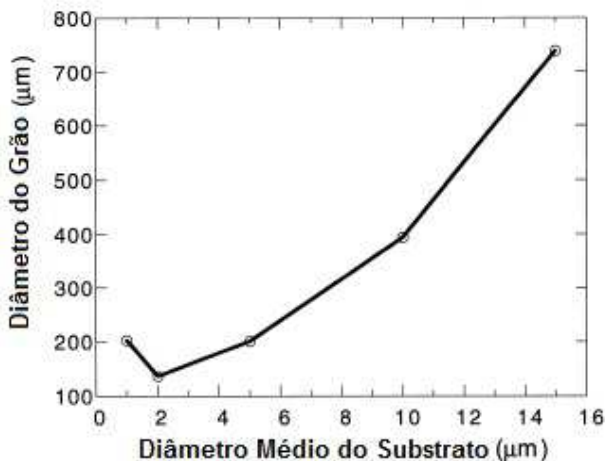
$\Delta T_{fg}$  = Superesfriamento para o crescimento livre (°C)

$\Delta S_v$  = Entropia de fusão por unidade de volume.

Ainda na Figura 18, o  $\Delta T$  é o superresfriamento presente num dado momento no líquido que contém o substrato e  $\Delta T_{fg}$  é o superresfriamento necessário para o crescimento livre do núcleo. Somente partículas (substratos) acima de 6  $\mu\text{m}$  (Figura 18) estão com superresfriamento ( $\Delta T$ ) suficiente para crescer.

Baseado no critério de crescimento livre, Greer et al. (2000) realizaram simulação numérica do efeito do tamanho de substrato, para adição constante de 0,1% de Al-5Ti-B (inoculante) sobre alumínio puro, resultando nos valores da Figura 19. Observa-se haver um tamanho mínimo de substrato que resulta em tamanho mínimo para o grão final (GARCIA, 2007 ; GREER et al., 2000 ; SERANTONI, 2009).

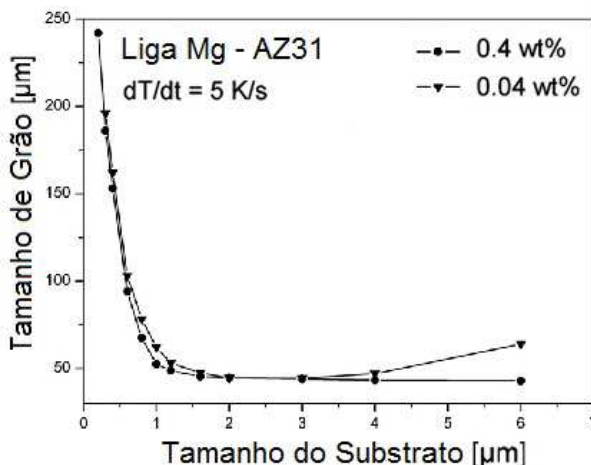
Figura 19: Efeito do diâmetro médio do substrato (Al-5Ti-B) no tamanho de grão de alumínio comercialmente puro.



Fonte: GREER et al. (2000)

De modo análogo a Greer (2000), Günther et al. (2006) realizaram simulação numérica de nucleação em ligas de magnésio utilizando inoculante de SiC, resultando na Figura 20, onde também se constata haver um tamanho mínimo de partícula, abaixo do qual o inoculante perde eficácia.

Figura 20: Efeito do tamanho médio do substrato (SiC) no tamanho final de grão.



Fonte: GÜNTHER et al. (2006)

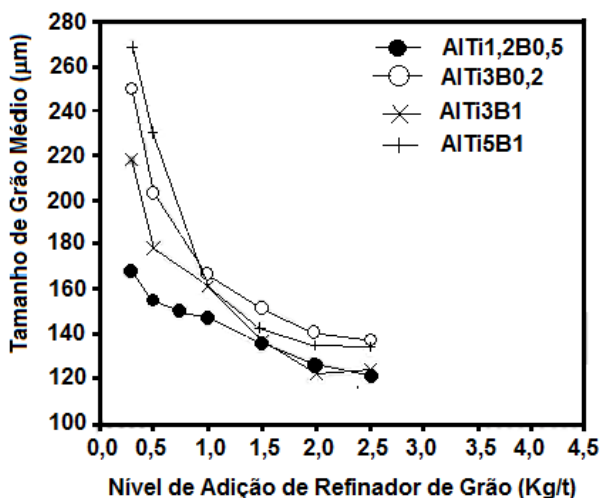
Em resumo, para uma mesma fração volumétrica adicionada de inoculante, pode-se dizer que:

- i) A redução do tamanho do inoculante gera aumento do número de partículas (substratos) adicionadas e isto gera refino (Figuras 19 e 20), desde que não se atinja a restrição ao crescimento livre.
- ii) Todavia, pequenos tamanhos de substratos (abaixo da restrição ao crescimento livre) demandam maiores superresfriamentos, o que leva ao crescimento mais rápido do núcleo, gerando aumento do tamanho de grão final.

#### 2.3.2.4 Quantidade de substrato

Vários estudos (GREER, 2003 e GREER 2000) mostram que o aumento da quantidade de inoculante resulta em dois efeitos, conforme ilustrado na Figura 21.

Figura 21: Efeito de adições crescentes de refinadores



Fonte: GREER (2003).

O primeiro é a redução do tamanho de grão final com o aumento da quantidade de inoculante. Tal comportamento é atribuído ao aumento da quantidade de substratos disponíveis para nucleação.

O segundo efeito consiste em não haver aumento do refino de grão com adição de inoculante acima de certo nível (por exemplo, acima de cerca de 0,2%, ou 2 kg/t na Figura 21).

Esta saturação do efeito do inoculante é atribuída à hipótese de que a nucleação é limitada tanto pelo critério de restrição ao crescimento livre (item 2.3.2.3) quanto pela recalescência. Como há uma distribuição de tamanho de partículas no inoculante, para um dado superresfriamento, apenas uma fração das partículas se tornam centros efetivos (a fração de maior tamanho, pois aquela de menor tamanho não age como inoculante devido à restrição ao crescimento livre) à nucleação.

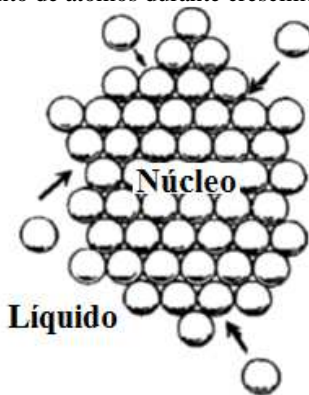
A fração que tem menor tamanho demanda maior superresfriamento (para que haja o crescimento livre) que, devido à recalescência (oriunda do crescimento das demais partículas sob crescimento livre), pode não ser alcançado, tornando tal fração inativa.

Em resumo, há uma quantidade máxima de inoculante adicionado acima da qual não há refino de grão.

### 3. CRESCIMENTO

Uma vez formado um núcleo estável (raio maior que o crítico), este passa a crescer mediante acoplamento dos átomos do líquido sobre a estrutura do núcleo, conforme Figura 22.

Figura 22: Acoplamento de átomos durante crescimento do núcleo estável.



Fonte: adaptado de CHALMERS (1964)

Um modo de refinar o tamanho de grão final consiste em reduzir o crescimento dos núcleos formados.

A morfologia final dos grãos (após o crescimento) depende de fenômenos que ocorrem tanto na escala atômica quanto na escala microestrutural, conforme abordado a seguir.

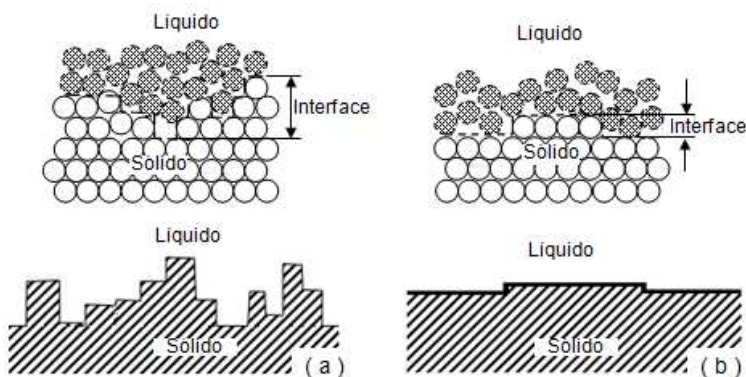
#### 3.1. TIPO DE INTERFACE DA FASE PRIMÁRIA (LISA OU RUGOSA - ESCALA ATOMICA)

Uma vez nucleado, o grão tende a crescer, desenvolvendo um dentre dois tipos de morfologias atômicas de interface: a) lisa ou b) rugosa.

O tipo de morfologia atômica da interface depende da diferença de organização e tipo de ligação entre os átomos do líquido e do sólido.

Durante a solidificação de metais, os átomos podem se acoplar (ligar) em qualquer posição da superfície do embrião (Figura 23) devido à ausência de direcionalidade de ligação.

Figura 23: Tipo de interface líquido/núcleo (sólido). a) Rugosa ou difusa; b) Lisa ou facetada



Fonte: PORTER (2008); GARCIA (2007); FILHO (1978).

No caso de compostos intermetálicos (e também em minerais), a direcionalidade de ligações (do cristal nucleado) dificulta o acoplamento de átomos do líquido sobre a superfície do núcleo. Aqui, a variação de entropia entre o líquido e o núcleo (sólido) é maior que no caso dos metais, devido à maior variação de organização cristalina e do tipo de ligação atômica.

Assim, surgem dois tipos de estrutura atômica da interface líquido/núcleo, (DAVIES, 1973; GARCIA, 2007 ; FILHO, 1978).

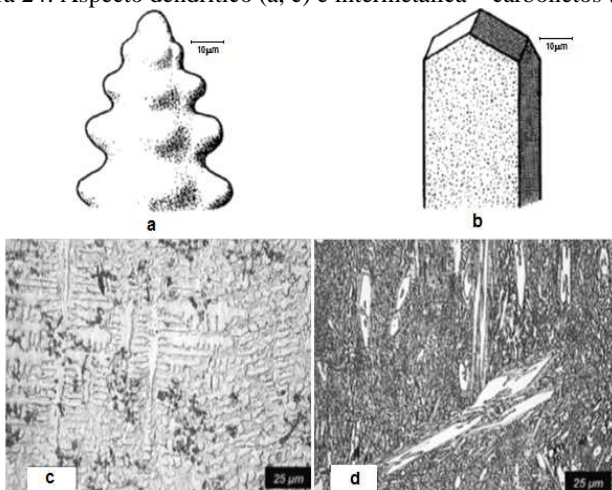
- i) *Interface difusa ou rugosa* - é caracterizada por uma separação entre núcleo (ordenado) e líquido (desordenado) por meio de uma faixa mista destas duas fases, com uma espessura em torno de 50 átomos, ou seja, várias camadas atômicas (Figura 23.a).
- ii) *Interface facetada ou lisa* - é caracterizada por uma separação entre núcleo (ordenado) e líquido (desordenado), por meio de uma faixa abrupta, nítida e plana, com poucos átomos, não mais que 5 átomos, ou seja, poucas camadas atômicas (Figura 23.b).

Portanto, a rugosidade da interface líquido/núcleo (sólido), depende da variação de entropia entre líquido e núcleo (sólido). Se a variação de entropia for pequena a superfície será atômica rugosa (no caso de interface difusa é típica dos metais, mas depende de alguns fatores como a taxa de extração de calor, o gradiente térmico constitucional e o intervalo de solidificação) e, se a variação de entropia for grande a superfície será atômica lisa (caso de compostos intermetálicos) (DAVIES, 1973 ; GARCIA, 2007 ; FILHO, 1978 ; STEFANESCU, 2009).

De tal aspecto, resulta que o crescimento de grãos metálicos, a partir de líquido, adquire formato rugoso (podendo ter aspecto planar, celular, celular – dendrítico e/ou dendrítico, isto dependendo do intervalo de solidificação) enquanto os grãos intermetálicos adquirem formato facetado, conforme Figura 24.

As Figuras 24.a e 24.b ilustram esquematicamente o aspecto resultante do crescimento rugoso e facetado, respectivamente.

Figura 24: Aspecto dendrítico (a, c) e intermetálica – carbonetos (b, d).



Fonte: a – b SHEWMON (1974) ; c – d CHUNG et al. (2009)

A Figura 24.c ilustra os cristais primários (austenita) com formato dendrítico de uma liga de ferro fundido branco hipoeutética e a Figura 24.d ilustra os cristais primários (carbonetos  $M_7C_3$ ), com

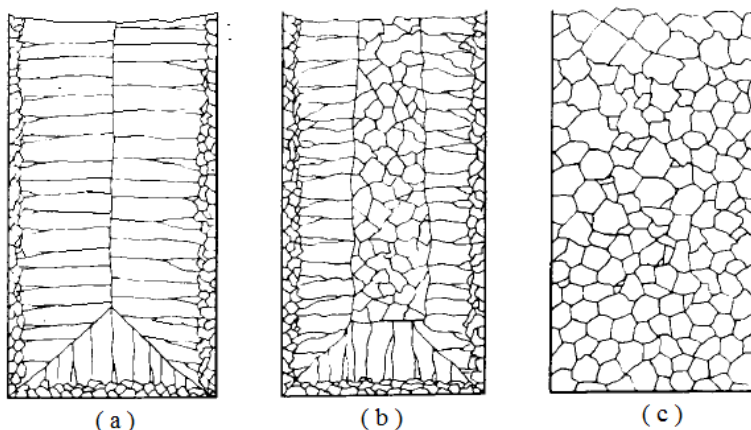
formato liso, em liga hipereutética dos ferros brancos de alto cromo. A diferença de morfologia das fases primárias (rugosa e lisa) resulta das diferentes variações de entropia de fusão.

Os sistemas Al-Si e Fe-C-Si (ferros fundidos gráfiticos), também são exemplos onde se formam cristais com interface atômicamente lisa.

### 3.2. MORFOLOGIA COLUNAR OU EQUIAXIAL DA INTERFACE (ESCALA MICROESTRUTURAL)

Uma vez nucleado, o grão tende a crescer, podendo desenvolver dois tipos de morfologias, colunar ou equiaxial, conforme ilustrado na Figura 25, na qual, a Figura 25.a é predominantemente colunar, na Figura 25.b há presença de regiões colunares e equiaxiais e na Figura 25.c há presença apenas de região equiaxial (DAVIES, 1973).

Figura 25: Exemplos de morfologias de grãos.



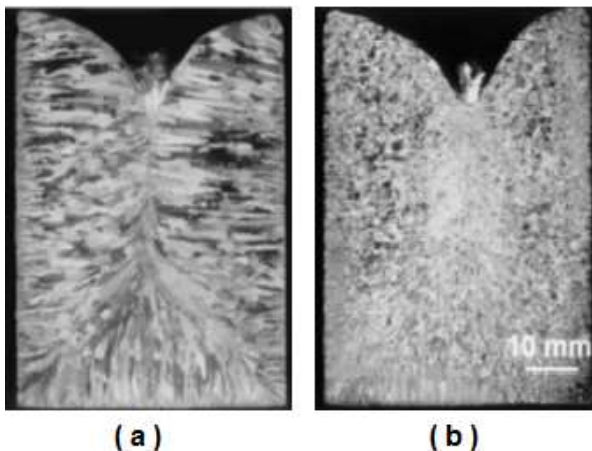
Fonte: DAVIES (1973, pg 97)

A Figura 26 mostra um exemplo de alteração morfológica, sob as mesmas condições de nucleação (adição de 0,03% de  $\text{TiB}_2$ ) onde obteve-se crescimento colunar (Figura 26.a) em alumínio comercialmente puro e crescimento equiaxial (Figura 26.b) em alumínio com 0,01% Ti dissolvido no líquido. Note-se o grande refino da



microestrutura causado pela liberdade de crescimento decorrente da presença de soluto no líquido (MARK EASTON and DAVID StJOHN – 1999).

Figura 26: Refino mediante restrição ao crescimento causado por soluto.



Fonte: EASTON e STJOHN (1999)

Naturalmente que os grãos com formato equiaxial são preferíveis quando se trata de obter maior resistência mecânica (temperatura ambiente), devido ao refino de grão. A morfologia colunar é interessante para aumento da resistência à fluência, como no caso de pás de turbinas a gás.

Portanto, a possibilidade de mudança de morfologia colunar para equiaxial, mediante emprego de solutos, é um aspecto relevante para obter refino de grão.

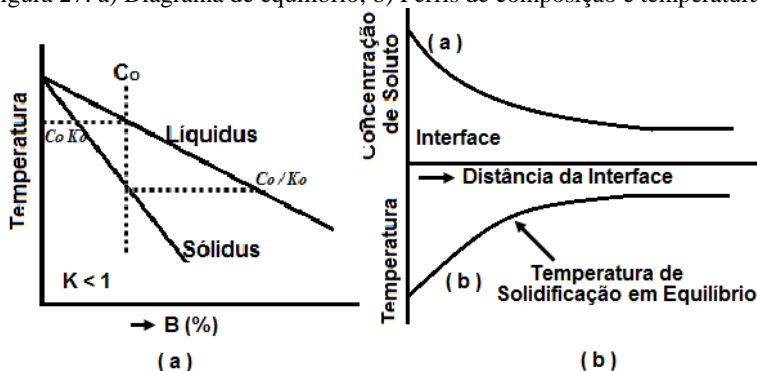
Para se compreender tal mudança de morfologia, é necessário analisar a influência da presença de soluto no crescimento do grão, conforme discutido a seguir.

### **3.2.1 Superresfriamentos térmico e constitucional**

Quando uma liga monofásica solidifica (Figura 27.a), ocorre segregação de soluto na interface sólido líquido conforme ilustrado na

Figura 27.b (curva a), resultando em um perfil de temperatura de solidificação em equilíbrio conforme ilustrado na Figura 27.b (curva b).

Figura 27: a) Diagrama de equilíbrio; b) Perfis de composição e temperatura.



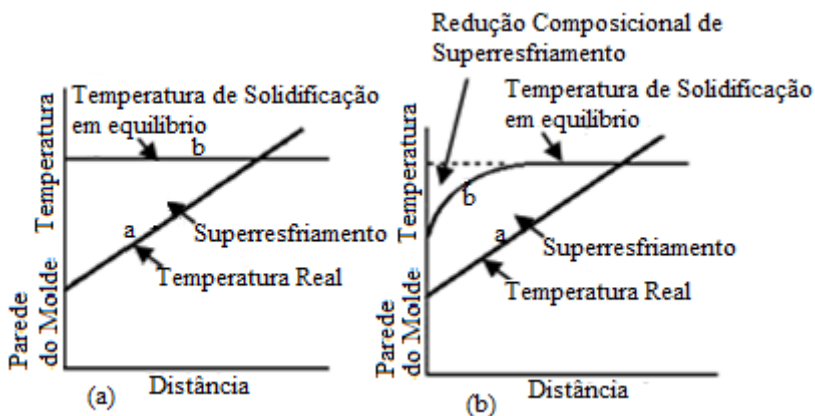
Fonte: Adaptado de GARCIA (2007)

A Figura 27.a mostra um esquema de um diagrama de equilíbrio, onde se percebe a presença da linha *liquidus* e *solidus* com uma dada composição ( $C_0$  %B) com  $k < 1$  ( $k$  = coeficiente de distribuição de soluto). Quando  $k < 1$  há um perfil de soluto devido há pouco tempo para a difusão do soluto no líquido formando uma concentração de soluto na interface sólido/líquido e a Figura 27.b ilustra o perfil composicional (curva a) e térmico (curva b) em função da distância da interface sólido / líquido (GARCIA, 2007).

Ao se vaziar um metal puro em um molde, os primeiros núcleos se formam na parede do molde, devido à menor temperatura da parede. Os núcleos formados passam a crescer e a interface sólido/líquido estaria sob um gradiente térmico, conforme Figura 28.a.

A Figura 28.a mostra o perfil térmico de um metal puro, onde se percebe um alto superresfriamento, entretanto, na Figura 28.b o perfil térmico é para uma liga metálica onde o superresfriamento é menor, devido a presença de soluto na frente de solidificação.

Figura 28: Redução do superresfriamento devido ao soluto. a) em metal puro; b) em liga metálica.

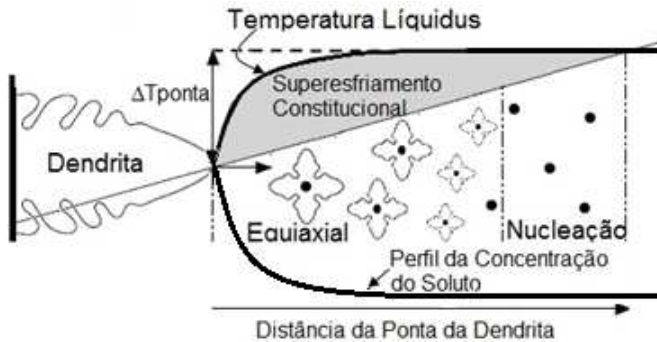


Fonte: Adaptado de STEFANESCU ( 2009) e GARCIA (2007)

Superresfriamento constitucional ( $\Delta T_c$ ) é aquele resultante da diferença entre a temperatura local do líquido e a temperatura *liquidus*, para a composição local à frente da interface sólido / líquido. Nota-se que a presença de soluto (Figura 28.b) reduziu o superresfriamento térmico existente na interface sólido / líquido, o que gera duas consequências:

- 1) A velocidade de crescimento da interface é menor, devido à redução do superresfriamento térmico causado pela presença de soluto. Em outros termos, a presença de soluto reduz o crescimento, possibilitando refino da microestrutura.
- 2) A região de maior superresfriamento situa-se mais à frente da interface, possibilitando nova nucleação na região superesfriada, conforme apresenta a Figura 29, o que também implica em possibilidade de refino da microestrutura.

Figura 29: Efeito do soluto em frente à interface sólido-líquido.



Fonte: Adaptado de BADILLO e BECLERMANN (2006);  
QUESTED e GREER (2005).

Em resumo, a presença de solutos pode tanto reduzir o crescimento da frente de solidificação como possibilitar nova nucleação à frente da interface, conforme Figura 30. Ambos os fatores possibilitam refino.

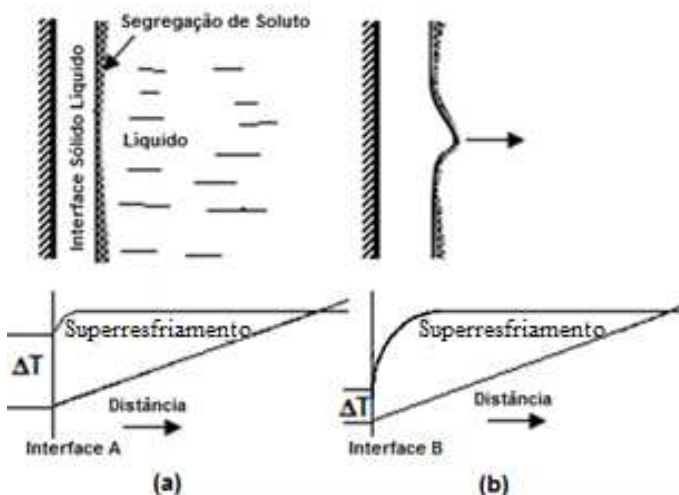
### 3.2.2 Influência da concentração de soluto e do gradiente térmico.

Para uma dada concentração de soluto no banho, há uma variação no gradiente térmico do líquido à frente da interface sólido / líquido, alterando o superesfriamento constitucional ( $\Delta T$ ), devido a segregação de soluto, esquematizado na Figura 30 (Figura 30.a para metais puros e Figura 30.b para ligas metálicas). Portanto, quanto maior a concentração de soluto na frente da interface sólido / líquido resulta em menor  $\Delta T$  e menor velocidade de crescimento do núcleo, promovendo o refino de grão.

Em relação a morfologia de crescimento do núcleo, esta dependerá de fatores como temperatura de vazamento (superaquecimento do banho), espessura da peça e capacidade de extração de calor do molde, que alteram o gradiente térmico na frente da

interface sólido / líquido, possibilitando distintas morfologias microestruturais, conforme ilustrado na Figura 31 (STEFANESCU, 2009).

Figura 30: Superresfriamento constitucional para: a) região de baixa concentração (metais puros); b) região de alta concentração de soluto (ligas).



Fonte: OHNO (1988)

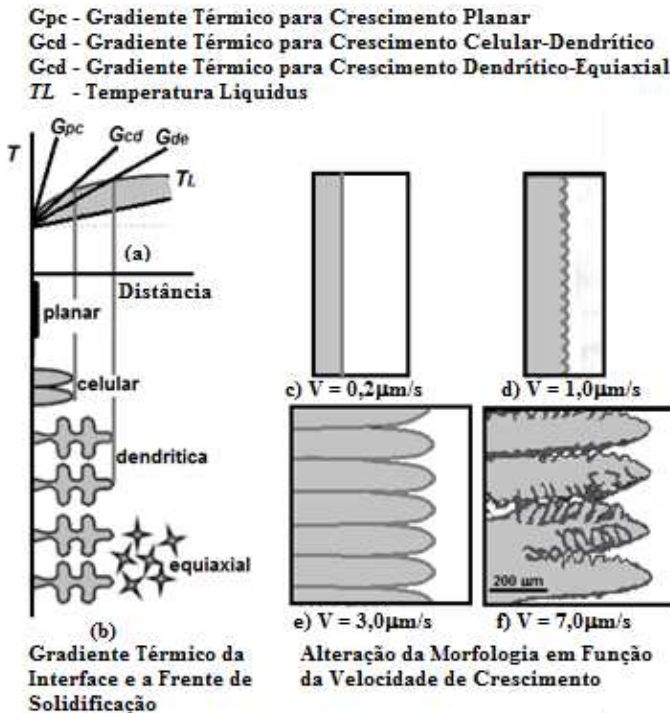
A Figura 31 esquematiza o efeito do gradiente térmico composicional na frente de solidificação (Figura 31.a e b) e respectiva morfologia em função da velocidade de crescimento do grão (Figura 31.c a f).

Para valores de gradientes térmicos composicionais abruptos (linha Gpc na Figura 31.a), o crescimento dos grãos se tornam planares. Porém, para pequenos valores, ocorre instabilidades que irão crescer na direção da solidificação, resultado numa morfologia (interface) celular (Figuras 31 d, e), sendo que, essa transição de plana para celular, ocorre em um gradiente Gpc para Gcd (Figura 31.a).

Novas instabilidades são desenvolvidas nos contornos das células, devido a diminuição do gradiente térmico composicional, resultando na formação de dendritas, que ocorrem a partir da linha Gcd na Figura 31.a, com morfologia típica mostrada nas Figuras 31.b e f. Se o gradiente térmico composicional for diminuído ainda mais, grãos

equiaxiais podem nuclear à frente da interface de salificação. Num caso extremo, se o gradiente térmico for igual a zero, a força motriz para crescimento colunar será muito pequena e estrutura completamente equiaxial é esperada.

Figura 31: Efeito do gradiente térmico na morfologia da frente de solidificação sólido/líquido.



Fonte: STEFANESCU (2009)

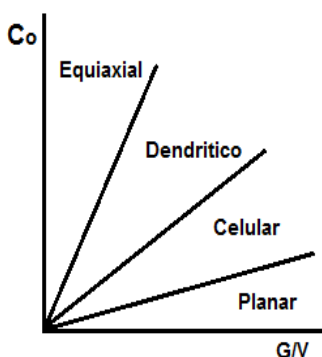
Um exemplo de solidificação com elevado gradiente térmico é o caso da deposição de revestimentos duros por soldagem (“*hardfacing*”), que resulta em grãos colunares de grandes dimensões.

Na solidificação em moldes de areia, os gradientes térmicos são menores que em “*hardfacing*”, havendo possibilidade de crescimento equiaxial devido intensidade de nucleação à frente da interface sólido /

líquido (Figura 29 e parte inferior esquerda da Figura 31.b), resultando em menor tamanho de grão final.

A transição de morfologias pode ser esquematizada qualitativamente conforme mostra a Figura 32. Observe que, alterando o gradiente térmico ou a velocidade de solidificação ( $G/V$ ), a morfologia de interface pode se mudar de planar para equiaxial ou vice-versa, para uma composição fixa. Assim, para um dado gradiente térmico ( $G$ ) e velocidade de crescimento ( $V$ ), o aumento da concentração de soluto ( $C_0$ ) tende a deslocar a morfologia para equiaxial, promovendo o refino de grão.

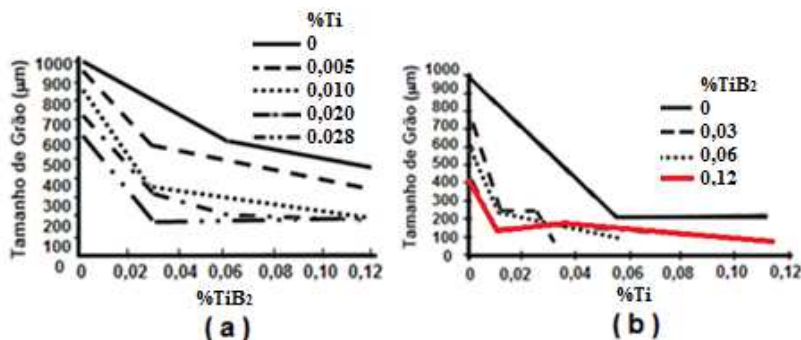
Figura 32: Efeito da concentração de soluto ( $C_0$ ) na morfologia de crescimento.



Fonte: STEFANESCU (2009)

Um exemplo de mudança de morfologia dos grãos é ilustrado na Figura 26, onde a presença de 0,01% Ti dissolvido no banho de alumínio (inoculado com 0,03%  $TiB_2$ ) gera menor tamanho de grão do que em banho de alumínio (sem titânio) com a mesma inoculação. Este feito também pode ser constatado na Figura 33, onde se observa que sem adição de inoculante é possível realizar refino mediante adição de titânio dissolvido no banho, gerando significativa redução de tamanho de grão.

Figura 33: Refino de alumínio comercialmente puro. a) efeito da adição de inoculante ( $\text{TiB}_2$ ); b) efeito da presença de soluto (Ti) dissolvido no banho.



Fonte: EASTON e STJOHN (1999)

Em resumo, a segregação de soluto tem o efeito de reduzir o crescimento dos núcleos já formados (por reduzir o superresfriamento), que por sua vez, permite mais tempo para que haja mais nucleação na frente da interface sólido líquido (Figura 29), resultando em refino de grão.

### 3.2.3 Fator de restrição ao crescimento

Maxwell e Hellawell (1975) (apud CANTOR, 2003 p. 221) deduziram um modelo no qual a velocidade de crescimento dos núcleos é inversamente proporcional à grandeza denominada fator de restrição ao crescimento ( $Q$ ), dado pela equação 17.

$$Q = m(k-1)C_0 \quad \text{Eq. 17}$$

No item **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, viu-se que a presença de solutos reduz o superresfriamento da interface sólido líquido, gerando menor velocidade de crescimento e maior possibilidade de nucleação à frente da interface.

Assim, o fator de restrição ao crescimento ( $Q$ ) é uma medida quantitativa da eficiência do soluto em reduzir o crescimento do núcleo formado.



A partir dos valores de coeficiente de partição ( $k$ ) e da inclinação da linha *liquidus* ( $m$ ) para diferentes sistemas binários à base de alumínio, pode-se calcular o fator de restrição ao crescimento ( $Q$ ) para diferentes solutos no alumínio, usando como base a adição de 1% de soluto, o que resulta na Tabela 2. (CANTOR, 2003).

Tabela 2: Valores da inclinação da linha *liquidus*, coeficiente de partição e fator de restrição para diversos solutos em alumínio.

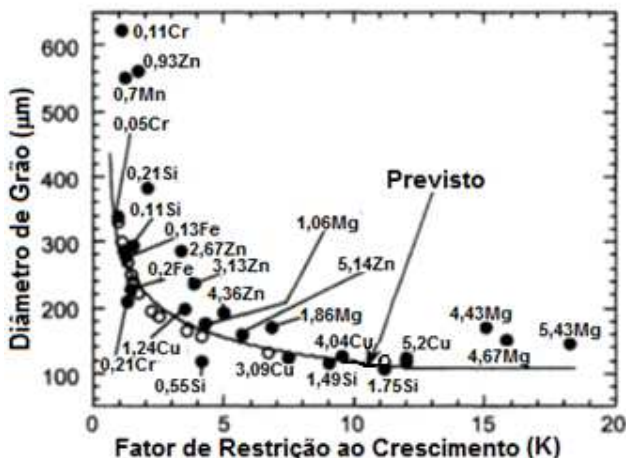
Soluto	$m$ (K % peso <sup>-1</sup> )	K	Q (K)
Cr	2,6000	1,750	1,90
Cu	-2,5000	0,145	2,10
Fe	-2,9250	0,030	2,80
Mg	-5,8400	0,480	3,00
Mn	-1,2000	,0,62	0,50
Ni	-3,5000	0,004	6,50
Si	-6,6200	0,120	5,80
Ti	25,6300	7,000	153,80
Zn	-1,6500	0,420	0,90

Fonte: CANTOR (2003, p. 221)

Na Tabela 2 se constata que o titânio é o soluto com maior fator de restrição ao crescimento de núcleos de alumínio. Em geral os inoculantes comumente empregados para refino de alumínio são baseados no sistema Al-Ti-B e Al-Ti-C, sendo o elevado fator de restrição ao crescimento do titânio, uma das razões para o extensivo emprego como refinador de alumínio.

Uma série de diferentes solutos foi dissolvida em banho de alumínio, posteriormente inoculado com 0,2% de Al-5Ti-1B, visando averiguar o efeito da presença de soluto no refino de grão. A Figura 34 ilustra os resultados experimentais em função do fator de restrição ao crescimento de grão calculado para cada adição, mostrando forte correlação entre o fator de restrição ao crescimento ( $Q$ ) e o tamanho de grão resultante.

Figura 34: Tamanho de grão em função do fator de restrição ao crescimento (Q) para Alumínio inoculado com 0,2% de Al-5Ti-1B sob a presença de distintos solutos (números indicam quantidade de soluto).



Fonte: CANTOR (2003, p. 227)

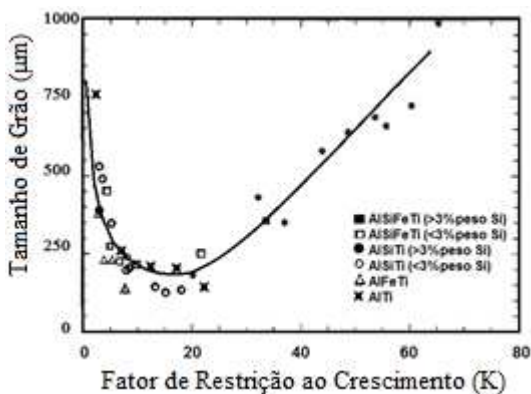
A Figura 35 mostra dados experimentais desenvolvidos por CAMPBELL (2003) em ligas de alumínio com teor de silício menor e maior que 3,0%, com adições de inoculante AlSiFeTi, AlSiTi, AlFeTi e AlTi, indicando que existe uma diminuição do tamanho de grão final com o aumento do fator de restrição ao crescimento (próximo a 20K) e acima deste valor o tamanho de grão final volta a ser maior.

Com esta experiência (Figura 35) CAMPBELL (2003) constatou-se que ligas de alumínio - silício, contendo mais do que 3,0% Si, embora com elevado fator de restrição ao crescimento (Q acima de 20K), não apresentavam mesmo nível de refino de grão. Tal comportamento foi atribuído ao envenenamento pelo Si (item 2.3.1.7.2.2) que transforma o substrato de TiC (advindo do inoculante) em SiC quando em teor acima de 3,0% Si.

Em resumo, o fator de restrição ao crescimento de grão é um relevante parâmetro para seleção de solutos visando refino de grão.

O modelo para selecionar um refinador de grão requer tanto as partículas nucleantes quanto elementos segregantes para que ocorra um melhor refino de grão.

Figura 105: Efeito do fator de restrição ao crescimento de grão em várias ligas de alumínio.



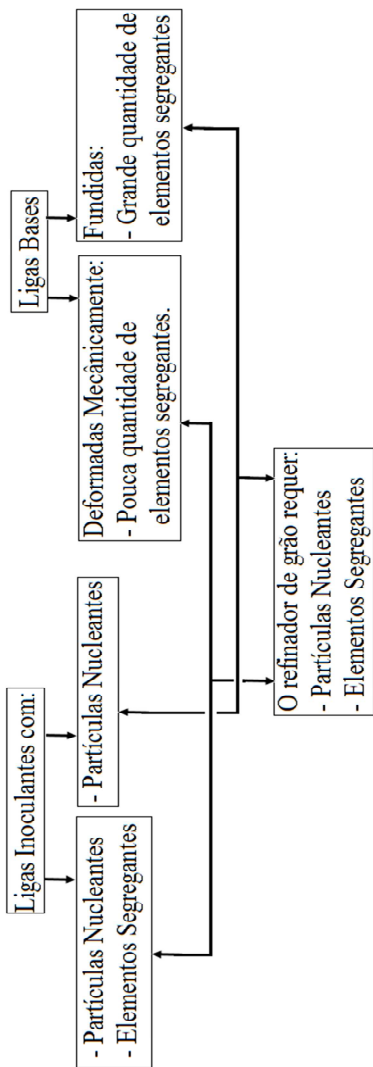
Fonte: CAMPBELL (2003, p. 151)

Ligas de alumínio, deformadas mecanicamente, em geral, tem poucos elementos de liga, enquanto ligas de alumínio fundido, tem maior concentração de elementos de liga.

Uma metodologia apropriada para a seleção de um refinador para ligas de alumínio é apresentada no esquema ilustrado na Figura 36 (EASTON and STJOHN, parte II, 1999).

De acordo com a Figura 36, as ligas deformadas mecanicamente, por apresentarem pouca quantidade de elementos na forma de soluto, requerem que o inoculante contenha tanto a partícula inoculante como elementos segregantes. Por outro lado as ligas fundidas, por já conterem elementos segregantes, apenas necessitam que as ligas inoculantes tenham partículas inoculantes.

Figura 36: Seleção do refinador de grão para ligas deformadas mecanicamente e fundidas.



Fonte: EASTON and STJOHN, parte II (1999)

De tal aspecto (Figura 36), resulta que inoculantes recomendados para ligas de alumínio deformadas mecanicamente são distintos dos inoculantes recomendados para ligas fundidas de alumínio.

A compreensão da importância da influência do soluto em restringir o crescimento e possibilitar o refino de grão permitiu explicar resultados aparentemente contraditórios quando se enfocava o papel do inoculante em servir apenas de substrato adequado à nucleação.

#### **4. METALURGIA DOS FERROS BRANCOS DE ALTO CROMO HIPEREUTÉTICOS**

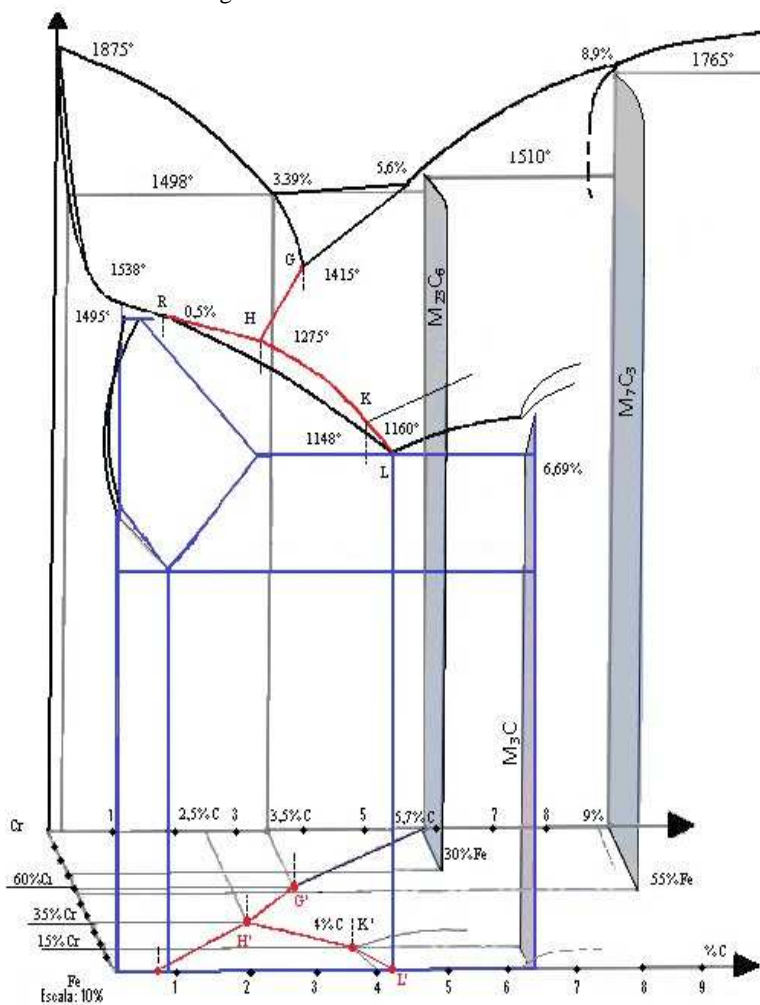
Quando se fratura uma peça de ferro branco, a superfície apresenta-se com coloração branca, decorrente do carbono estar praticamente todo na forma de carbonetos e não na forma de grafita, dando assim a denominação de ferro branco (SINATORA, 1991 ; LAIRD II, 1988).

Na atualidade, os ferros brancos são aplicados em componentes que exigem resistência ao desgaste abrasivo, como, máquinas de tritar, moer (ZUM GAHR e SCHOLZ, 1980), no manuseio e transporte em geral de materiais abrasivos (DURMAN e ELWELL, 1985), conexões de alto-forno (CARMO e DIAS, 1997), moldes para produzir tijolos (BCIRA, 1972) e componentes de máquinas de limpeza tipo jato de granalha (ZAPATA, 1989), sendo o uso destes equipamentos nas indústrias de mineração (MATSUBARA et al., 2001; MATTOS et al., 1999), cimento, cerâmica (SINATORA, 1987) e metalúrgica (DOGAN e HAWK, 1997).

Nos ferros fundidos brancos do sistema Fe-Cr-C (Figura 37) o tipo de fase primária e do composto eutético variam de acordo com a combinação de Cr e C na liga (THORPE e CHICCO, 1984; CORONADO, 2010).

Um meio de estudar a solidificação dos ferros fundidos brancos ao cromo é feito de acordo com o diagrama de fase do sistema ternário Fe-Cr-C, desenvolvido por Thorpe e Chicco (1984) (apud ASENSIO et al., 2003), conforme ilustrado na Figura 37. A microestrutura resultante é função da composição química, taxa de extração de calor (condição de solidificação) e inoculação durante o processo de solidificação e posterior resfriamento (GUNDLACH, 1988 ; TIAN e STEFANESCU, 1992 ; WU et al., 1996).

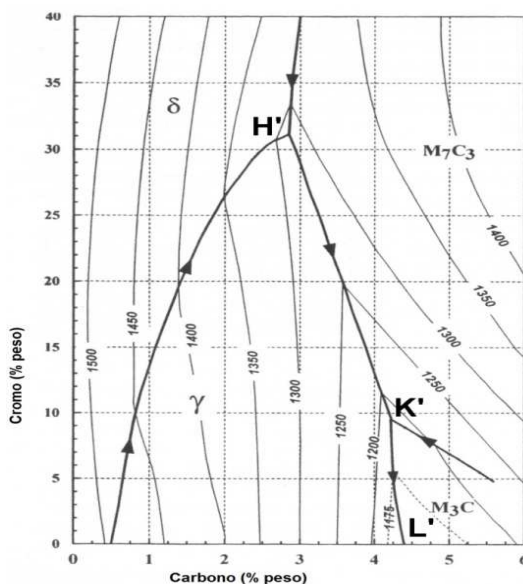
Figura 37: Sistema ternário Fe-Cr-C.



Fonte: ASENSIO et al. (2003).

Para facilitar o mapeamento das fases que se formam na solidificação, se utiliza a projeção da superfície *liquidus* do sistema Fe-Cr-C, resultando na Figura 38, em que, se observa quatro campos que identificam a primeira fase a se solidificar a partir do líquido, sendo, o campo da austenita ( $\gamma$ ), da ferrita delta ( $\delta$ ), do carboneto primário  $M_3C$  e do carboneto primário  $M_7C_3$  (LAIRD, 2000; MARATRAY, 1979; ASENSIO, 2003 ; PERO- SANZ, 1999). Também, devem ser observadas as linhas L'K' e K'H', que representam as composições eutéticas (austenita –  $M_3C$  e austenita –  $M_7C_3$ , respectivamente) em função do teor de C e Cr.

Figura 38: Superfície *liquidus* do Sistema ternário Fe-Cr-C.



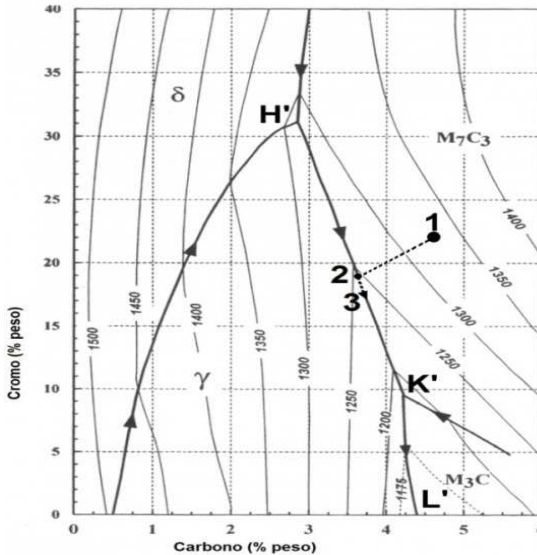
Fonte: THORPE e CHICCO (1984)

#### 4.1. SOLIDIFICAÇÃO DE FERROS BRANCOS DE ALTO CROMO HIPEREUTÉTICOS

A solidificação das ligas hipereutéticas de alto cromo ( $Cr > 9\%$ ), se desenvolve com a nucleação e crescimento do  $M_7C_3$  primário (ponto

1 - Figura 39), com a composição do líquido remanescente se alterando (reduzindo o teor de Cr e C) e dirigindo-se para a composição eutética.

Figura 39: Evolução da solidificação de uma liga hipereutética no sistema Fe-Cr-C.



Fonte: PRETI (2004); LAIRD (2000); ASENSIO (2003).

Quando o líquido remanescente atinge à composição eutética, inicia a solidificação do composto eutético (austenita- carboneto), em uma determinada temperatura (ponto 2 – Figura 39) e termina em outra temperatura inferior (ponto 3 - Figura 39) (LAIRD, 2000).

As ligas hipereutéticas (acima de 9,0%Cr) são caracterizadas por terem grandes carbonetos primários do tipo  $M_7C_3$ , com o composto eutético (austenita- $M_7C_3$ ) distribuídos entre eles. Os carbonetos primários  $M_7C_3$  apresentam morfologia de bastonetes e/ou laminas na direção de crescimento principal e aspecto hexagonal na seção transversal dos mesmos, (DOGAN, 2005 ; MATSUBARA et al. 1981 ; BUYTOZ, 2006).

A estrutura cristalina do  $M_7C_3$  é pseudo-hexagonal, contendo 56 átomos de ferro e 24 átomos de carbono na sua célula unitária, com parâmetros de rede:  $a = 1,3982 \text{ nm}$  e  $c = 0,4506 \text{ nm}$  (SHTANSKY et.

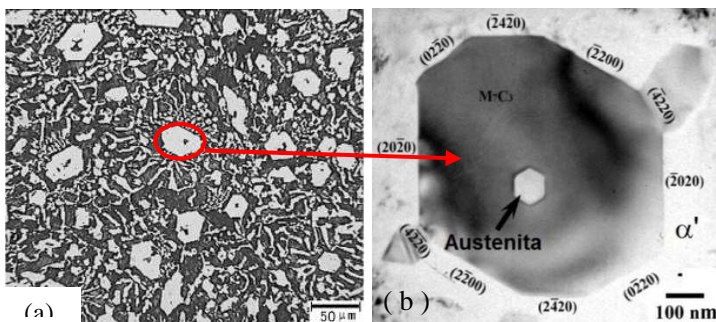


Al, 1999, CARPENTER, et al., 2007, LAIRD II, 1991 ; ZHI, 2008). Também, sua estrutura cristalina pode ser interpretada como ortorrômbica, com parâmetros de rede:  $a = 0,4532 \text{ nm}$ ,  $b = 0,7015 \text{ nm}$  e  $c = 1,2153 \text{ nm}$ , como reportado por Fruchart e Rouault, que também foi investigado por Morniroli et al., sendo referenciados por Shtansky et. al (1999).

A forma e o tamanho dos  $M_7C_3$  primários e do composto eutético dependem da composição química (Cr e C) da liga e da taxa de extração de calor, durante o processo de solidificação (MATSUBARA et al. 1981, MARATRAY, 1979).

Matsubara et al. (1981), Dogan et al., (1998), Zhi et al. (2008) e Coronado (2010), observaram que muitos dos carbonetos primários  $M_7C_3$  (Figura 40.a - regiões grandes e brancas) encontram-se no centro do composto eutético (Figura 41.a regiões brancas lamelares com fundo preto).

Figura 40: a) Carboneto  $M_7C_3$  primário no centro do composto eutético. b) Carboneto  $M_7C_3$  primário com núcleo de austenita.



Fonte: ZHI et al. (2008); WIENGMOON et al. (2008)

Laird II (1991), Lesko and Navara (1996), Wiengmoon (2008) e Coronado (2010), reportaram que no centro de muitos  $M_7C_3$  primários e até mesmo nos eutéticos, apresentam pequenos buracos (após ataque profundo e observado em MEV), que anteriormente eram constituídos por fase metálica (austenita e ou seus subprodutos), dando uma impressão que tais carbonetos cresceram a partir deste núcleo (austenita), embora não tenha havido maiores esclarecimentos sobre tal aspecto.

## 4.2. INOCULANTES PARA FERROS FUNDIDOS BRANCOS HIPEREUTÉTICOS

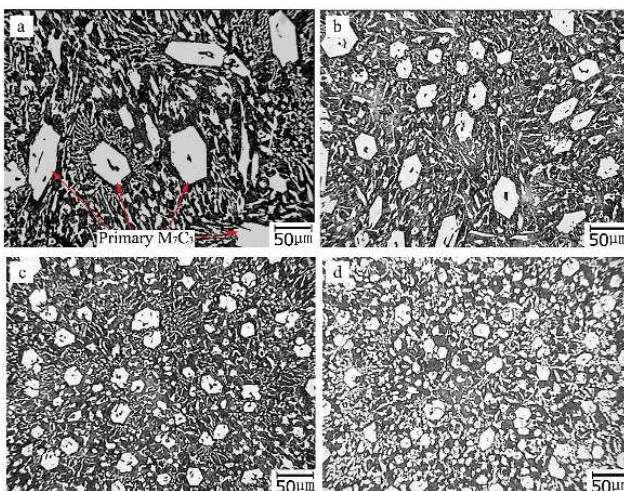
Ao contrário da literatura relativa à nucleação de alumínio e suas ligas, a literatura sobre refino de ferro branco de alto cromo hipereutético é bastante escassa e pouco sistematizada.

O texto a seguir aborda as tentativas de refino documentadas na literatura disponível.

### 4.2.1 Cério

Qu et al. (2008), investigou o efeito de cério puro (99,9%), com adições até 1,5%, em ferro fundido branco hipereutético (4%C e 20%Cr), mostrando que os carbonetos tornam-se mais refinados e a morfologia dos carbonetos primários  $M_7C_3$  apresentam-se mais arredondados com o aumento de cério, mas com menos efeito acima 1,0% de cério, conforme mostra a Figura 41.

Figura 41: Mudança da microestrutura ferro branco hipereutético alto cromo, com adição de: a) 0%Ce; b) 0,5%Ce; 1,0%Ce e 1,5%Ce.

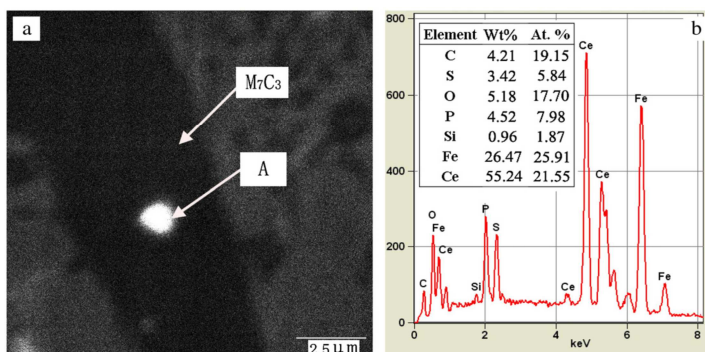


Fonte: QU et al.1 (2008)

Qu et al. (2008) também constatarem a presença do composto  $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$  no centro dos carbonetos primários (Figura 42), que atua como núcleos heterogêneos decorrente de seu alto ponto de fusão ( $1500^\circ\text{C}$ ) e estrutura hexagonal compacta, similar ao carboneto  $\text{M}_7\text{C}_3$ , apresentando desajuste planar entre o plano  $(10\bar{1}0)\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S} // (10\bar{1}0)\text{M}_7\text{C}_3$  de 1,6% e entre o plano  $(10\bar{1}0)\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S} // (10\bar{1}0)\text{M}_7\text{C}_3$  de 0,69%.

O autor (QU et al., 2008) não apresenta resultados quantitativos relativos ao tamanho dos carbonetos em função da quantidade de Ce adicionado.

Figura 42: a) MEV/BSE no  $\text{M}_7\text{C}_3$  primário; b) EDS do ponto A no centro do carboneto.



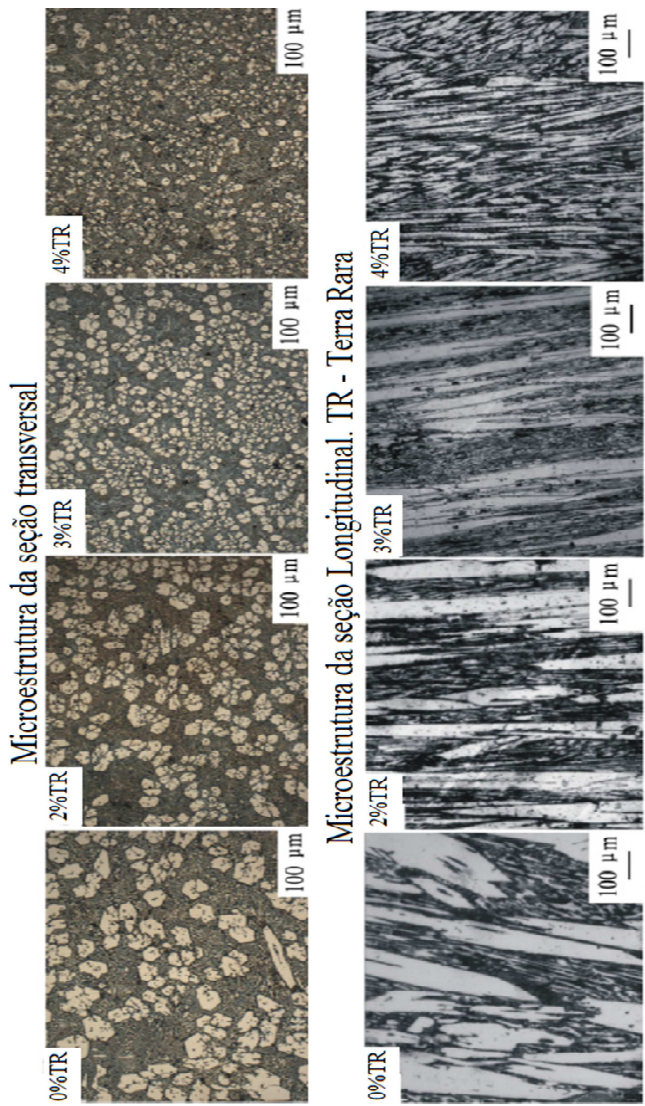
Fonte: QU et al. (2008)

#### 4.2.2 Adição de óxidos de terras raras (Ce, La)

Hao (2011) investigou o efeito da adição de óxidos de terras raras em fluxos destinados a revestimentos depositados por soldagem (“hardfacing”), cuja composição química base (2,0 a 2,7%C, 12,0 a 18,0%Cr, 1,0 a 1,5%Ni e 0,1 a 0,4%Mo) é de ferro branco de alto cromo hipereutética, sendo a microestrutura mostrada na Figura 43.

A Figura 43 ilustra a microestrutura do revestimento de ferro branco hipereutético, onde se constata que os carbonetos têm morfologia equiaxial na seção transversal e alongada na direção de extração de calor, ou seja, na direção perpendicular da superfície do metal base. Portanto, as microestruturas com adições crescente de óxidos de terras raras apresentam carbonetos mais refinados e em maior

Figura 43: Microestruturas longitudinais e transversais em depósito soldado contendo adições crescentes de óxidos de terras raras.

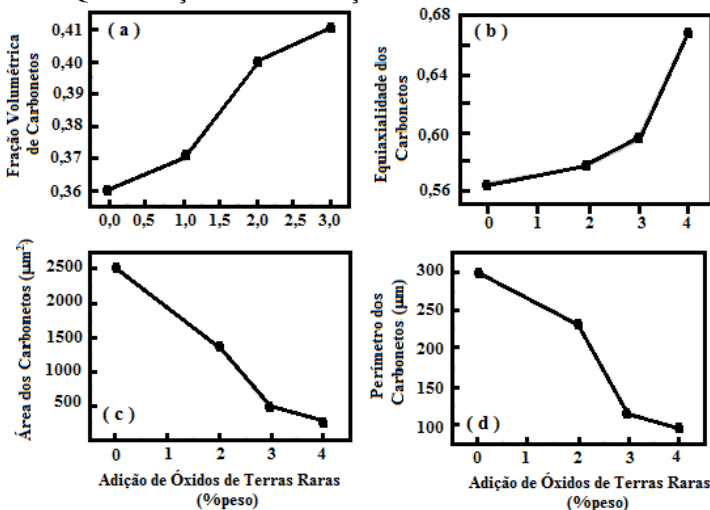


Fonte: HAO (2011)

quantidade, quando comparada a microestrutura sem adição de óxido de terras raras, indicando que tais óxidos são inoculantes para o refino dos carbonetos.

Hao (2011) apresentou as quantificações ilustradas na Figura 44, onde se constata o aumento do grau de esferoidização (equiaxialidade), redução do tamanho dos carbonetos primários (redução da área e do perímetro dos carbonetos) e aumento da fração volumétrica de carbonetos.

Figura 44: Quantificação relativa a adições crescentes de óxidos de terras raras.



Fonte: HAO (2011)

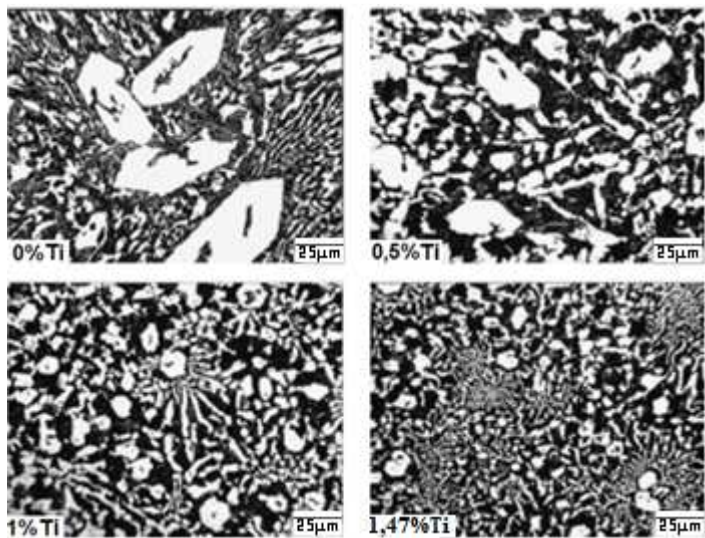
Segundo Hao (2011), constatou-se (por análise por raio X) que a adição de óxidos de terras raras não alterou o tipo de carboneto primário e atribuiu o efeito de refino à formação de  $Ce_2O_2S$  como agente nucleante, embora não tenha apresentado resultados experimentais que fundamentem tal atribuição.

#### 4.2.3 Adição de titânio

Zhi (2008) e Wu (2007) estudaram adições de até 1,47% Ti, em liga base Fe-20Cr-4C constatando um aparente refino da microestrutura com teores crescentes de titânio, conforme Figuras 45 e 46.

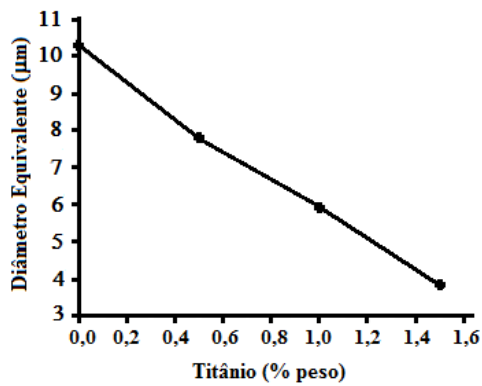


Figura 45: Efeito de adição crescente de até 1,47% Ti na microestrutura de liga hipereutética.



Fonte: WU et al. (2007)

Figura 46: Efeito de adição crescente de até 1,47% Ti no diâmetro equivalente do carboneto primário.



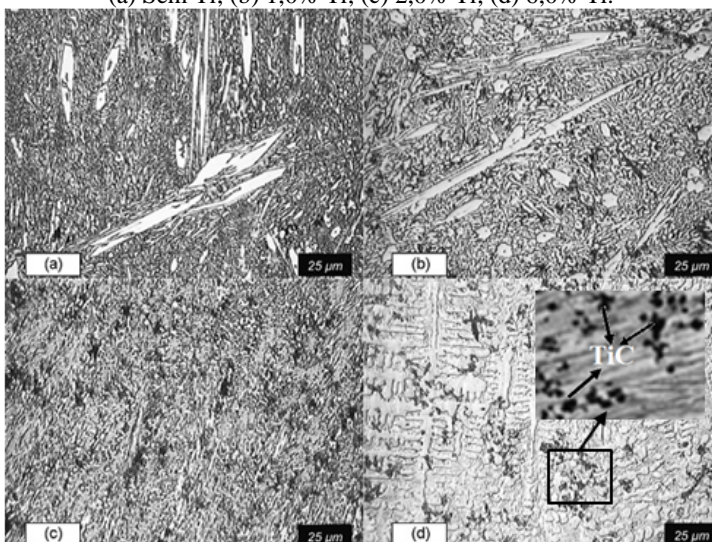
Fonte: WU et al. (2007)

Estes autores constataram ainda a formação de TiC, situado na borda dos carbonetos primários  $M_7C_3$  e uma redução da fração de carbonetos cromo com o aumento do titânio adicionado. Esta diminuição da fração de carbonetos de cromo, se dá, pelo consumo de carbono no metal líquido para formar as partículas de TiC (formam-se em temperaturas maiores) antes da formação dos carbonetos de cromo.

Embora não tenham localizado partículas de TiC no centro dos carbonetos primários, os autores atribuem a eficiência de refino pelo Ti à formação de TiC que possui baixo valor de desajuste planar (10%) em relação ao carboneto primário.

Chung et al. (2009) estudaram o efeito de adição de titânio até 6% no refino da liga Fe-25Cr-4C. A Figura 47 ilustra os resultados obtidos onde se constata que o aumento da adição de titânio desloca a composição da liga de hipereutética para hipoeutética devido ao consumo do carbono pela formação de carboneto de titânio.

Figura 47: Mudança da microestrutura do ferro branco hipereutético alto cromo.  
(a) Sem Ti; (b) 1,0% Ti; (c) 2,0% Ti; (d) 6,0% Ti.



Fonte: CHUNG et al. (2009).

Segundo Chung et al. (2009), a adição de 1,0% Ti não causa refino significativo do tamanho dos carbonetos primários (Figuras 47.a, b), mas reduz a fração volumétrica de carboneto de cromo ( $M_7C_3$ ).

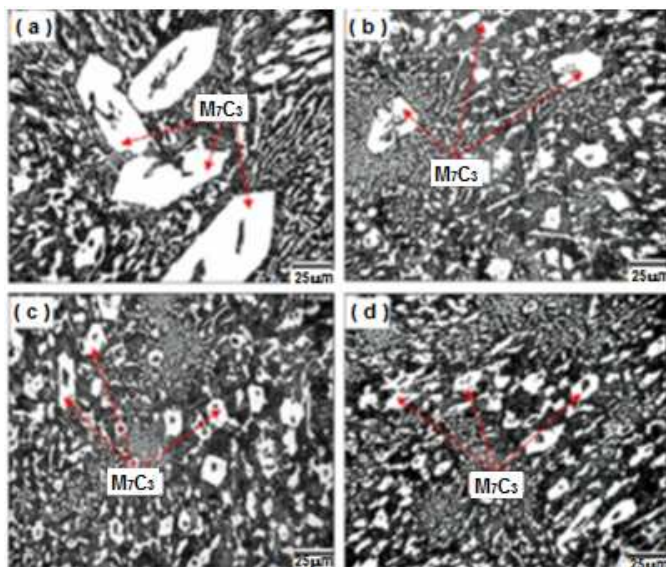
O autor considera que na verdade ocorre é a redução de carbono do líquido para formar os carbonetos de titânio (TiC) e a liga passa da condição hipereutética (sem Ti) para eutética em torno de 2,0% Ti e hipoeutética com 6,0% Ti, coexistindo os carbonetos  $M_7C_3$  e TiC, conforme mostra em detalhe na Figura 47.d (CHUNG et. al, 2009).

Um aspecto curioso registrado por Chung et al. (2009), é que nas adições mais elevadas de Ti, o TiC formado adquire morfologia dendrítica.

#### 4.2.4 Adição de TiC

Fu et al. (2009) adicionaram até 1,5% de partículas de TiC (tamanho de  $2,8\mu m$ ) no fundo da panela e agitou o banho (liga Fe-20Cr-4C) com lança de aço, resultando em refino da microestrutura, conforme mostra as Figuras 48 e 49.

Figura 48: Efeito de adições crescentes de TiC. a) 0% TiC; b) 0,5% TiC; c) 1,0% TiC; d) 1,5% TiC.

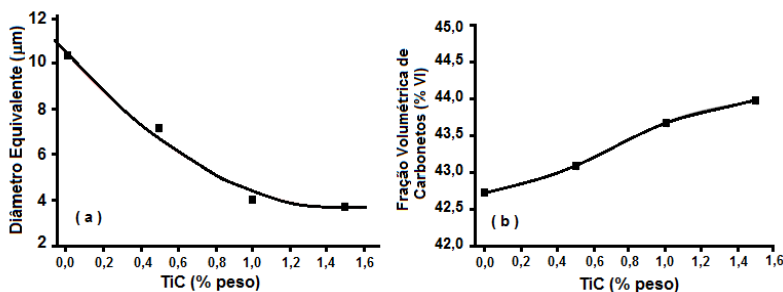


Fonte: FU et al. (2009)



Fu et al. (2009), comprovaram que o aumento da quantidade adicionada de TiC diminui o tamanho e aumenta a fração volumétrica das partículas de carbonetos primários  $M_7C_3$ , conforme mostra as Figuras 49.a e 49.b.

Figura 49: Efeito de adições crescentes de TiC: a) no tamanho de carboneto e b) na fração de carbonetos.



Fonte: FU et al. (2009)

Fu et al. (2009) apresenta ainda, cálculos de desajuste planar, mas não apresenta evidências de que partículas de TiC se localizam no centro do carboneto primário. Finalmente, o autor com auxílio de microscópio eletrônico de transmissão (MET) evidencia a compatibilidade da interface TiC com o carboneto primário ( $M_7C_3$ ), mas a imagem sugere que TiC está na borda do carboneto.

#### 4.2.5 Adição de Nióbio

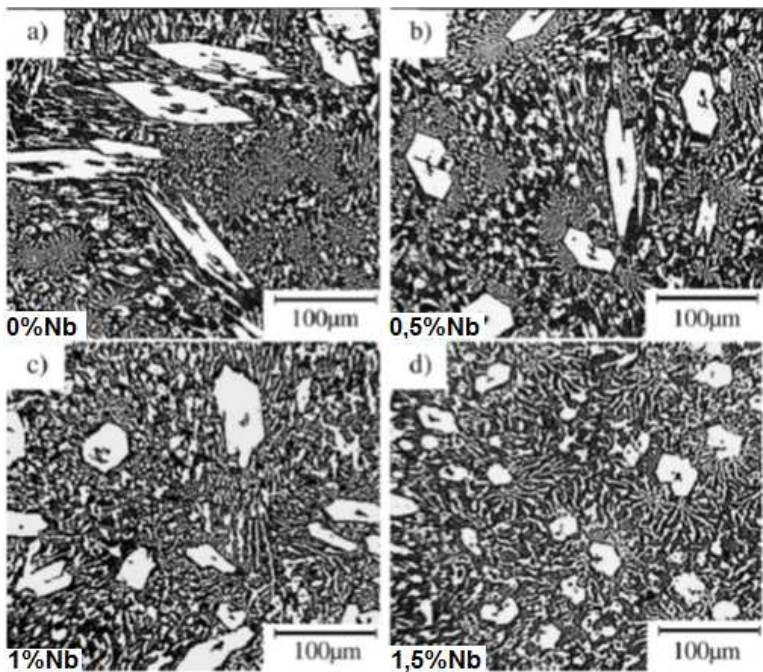
Zhi (2007) estudou a adição de Nb (Fe-30 Nb) até 1,5% Nb em liga hipereutética, constatando refino conforme Figura 50.

A Tabela 3 apresenta o tamanho dos carbonetos em função da adição crescente de Nb.

Zhi (2007), considera que há consumo de carbono pela formação de NbC e aponta que há redução da fração volumétrica de carbonetos  $M_7C_3$  primários, embora não tenha apresentado a quantificação. Também sugere que o mecanismo de refino pelo Nb seja pela redução

da velocidade de crescimento do carboneto primário, mas não apresenta fatos experimentais que suportem tal sugestão.

Figura 5011: Efeito da adição de Nb no refino de carbonetos primários



Fonte: ZHI (2007)

Tabela 3: Dados da composição química (% peso) da liga e do diâmetro médio dos carbonetos primários a 1,0 mm da superfície.

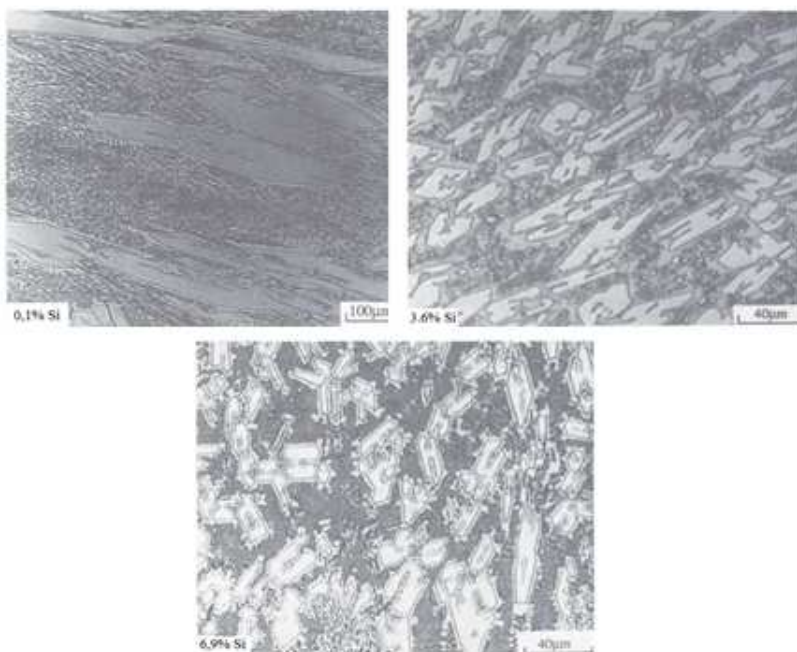
Amostra	C (% peso)	Cr (% peso)	Nb (% peso)	D(µm)
1	4,00	20,00	0,0	10,5
2	3,97	19,87	0,5	9,3
3	3,94	19,70	1,0	8,6
4	3,90	19,50	1,5	5,8

Fonte: ZHI (2007)

#### 4.2.6 Adição de Silício

Atamert e Bhadeshia (1988) estudaram o efeito de Si (adição até 6,9%Si) em ligas (Fe-35Cr-4,5C), conforme mostra Figura 51, para revestimento soldado (“*hardfacing*”), mediante resfriamento em molde de cobre refrigerado, visando simular elevada extração de calor do processo de deposição por soldagem.

Figura 51: Efeito de adição de silício na morfologia dos carbonetos primários em liga hipereutética



Fonte: ATAMERT and BHADESHIA (1988)

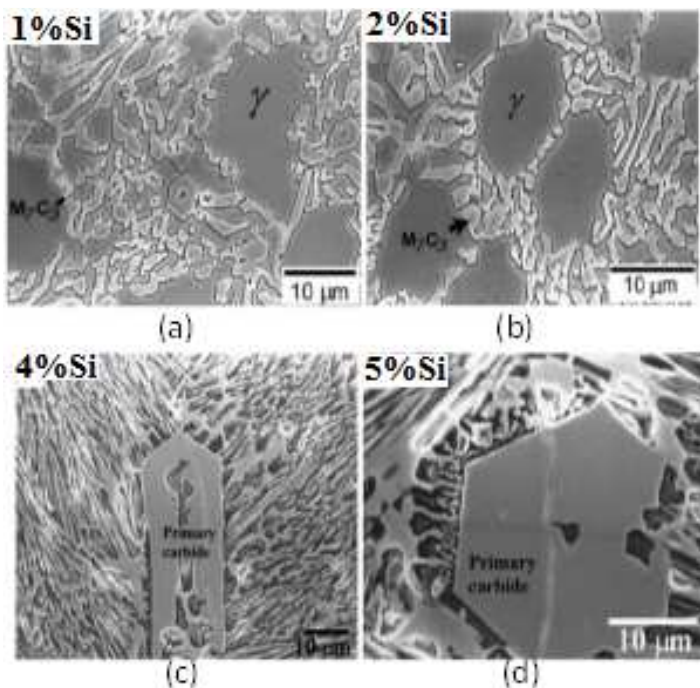
Adição de silício provocou alteração da morfologia dos carbonetos primários e eutéticos, tornando ambos mais equiaxiais com o aumento do teor de silício, conforme Figura 51.

Atamert e Bhadeshia (1988) sugerem que o silício altera o mecanismo de crescimento do carboneto primário a partir do líquido, pela redução da anisotropia entre as energias das diferentes interfaces

(planos de crescimento) líquido/carboneto. Portanto, o silício reduz a dependência da velocidade de crescimento do carboneto em relação à orientação do plano de crescimento, o que resulta em uma morfologia tendendo para equiaxial. Todavia, os autores não aportaram fundamentação experimental que suportasse tal sugestão.

Jacuinde e Rainforth (2001) estudaram a liga base 2,6C-17Cr-1,9Mo-1,8Ni, com adições de até 5,0% Si, solidificadas em molde metálico, constatando um deslocamento da liga inicialmente hipoeutética (sem silício) para hipereutética (com 4,0 e 5,0%Si), conforme Figura 52.

Figura 52: Adições crescentes de silício em ferro branco: a) 1%Si, b) 2%Si, c) 4%Si e d) 5% Si.

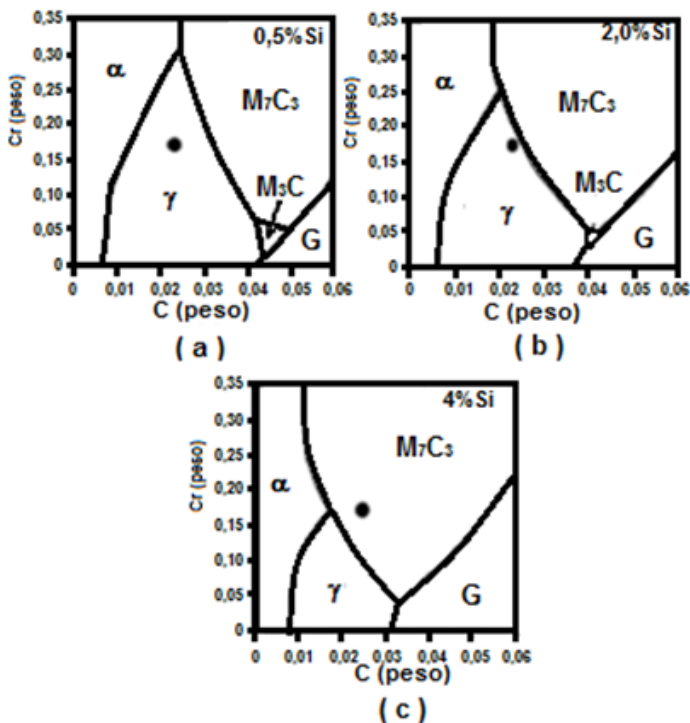


Fonte: JACUINDE and RAINFORTH (2001)

Jacuinde e Rainforth (2001) argumentam que o silício aumenta a atividade do carbono no líquido, favorecendo a precipitação de

carbonetos, baseando-se nos diagramas da Figura 53 (originalmente elaborados por Schon e Sinatora, 1998).

Figura 53: Diagramas Fe-Cr-C para adições crescentes de silício.

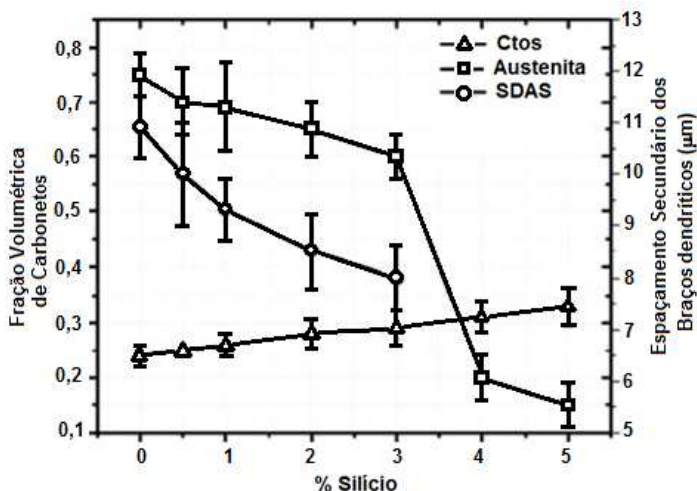


Fonte: JACUINDE and RAINFORTH (2001)

Jacuinde e Rainforth (2001) constataram ainda que adições de silício acima de 2% tornam a matriz ferrítica durante a solidificação e ligas com 4 e 5 % Si tornaram-se hipereutéticas com matriz ferrítica perlítica após solidificação.

O silício aumenta fração volumétrica de carbonetos (pois diminui a solubilidade do carbono na austenita), reduz quantidade de austenita e diminui o espaçamento secundário dos braços de dendrita (SDAS), conforme Figura 54.

Figura 54: Efeito do aumento do silício na fração volumétrica e espaçamento interdendrítico.



Fonte: JACUINDE et al. (2013)

#### 4.2.7 Efeito do superaquecimento

Dogan (1996) estudou o efeito do superaquecimento na microestrutura de ferros brancos com distintos teores de Cr (15% e 26%) e distintos teores de carbono (2,8% a 3,7%), gerando microestruturas hipoeutéticas, eutéticas e hipereutéticas, quando vazados em areia sob distintos superaquecimentos.

Seus resultados relativos às ligas hipereutéticas indicaram que o emprego de maior superaquecimento (acima de 250°C) resultaram em estrutura colunar enquanto o emprego de menor superaquecimento (50 a 100°C) resultou em estrutura equiaxial, (portanto mais refinada) dos carbonetos primários.

Infelizmente as imagens microestruturais de tal texto são de baixa qualidade, não permitindo visualizar o efeito alegado.

Dogan (1996) sugere que ligas hipereutéticas vazadas com menor superaquecimento, ao entrarem em contato com os canais de

alimentação e as paredes do molde, sofrem superresfriamento gerando nucleação de partículas da fase primária (carbonetos de cromo).

Tais partículas são arrastadas para o interior do molde e atuam como núcleos (dispersos no líquido), resultando em estrutura equiaxial. No caso de maior superaquecimento, também haveria a formação de tais partículas durante o contato com o canal de entrada, mas as mesmas se dissolvem durante o arraste para o interior do molde, devido a maior temperatura do líquido, gerando apenas crescimento colunar sem formação de região equiaxial.

## 5. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo é apresentada a estratégia experimental que foi utilizada para a realização deste trabalho, a qual foi dividida em duas etapas.

A primeira etapa refere-se à seleção racional de inoculante para nuclear o carboneto primário  $M_7C_3$  utilizando o critério de desajuste planar (equação de Bramfitt) a partir de compostos (de fácil disponibilidade no mercado) como ferros ligas, desoxidantes e inoculantes, já existentes e de uso comum nas fundições de ligas ferrosas.

A segunda etapa descreve os experimentos de fusão, obtenção de amostras, caracterização da composição química, da microestrutura, do mecanismo de refino e das propriedades de dureza e resistência ao desgaste abrasivo do ferro fundido branco de alto cromo hipereutético sem e com o composto que apresentou maior eficácia no refino.

A obtenção das amostras foi realizada no Laboratório de Fundição do Centro Universitário da Sociedade Educacional de Santa Catarina (UNISOCIESC), Joinville, SC, e a caracterização das amostras foi realizada no Laboratório de Materiais da UNISOCIESC e no Laboratório Central ArcelorMittal Vega, São Francisco do Sul, SC.

### 5.1. ESTRATÉGIA DOS EXPERIMENTOS

Inicialmente foram realizados os cálculos de desajustes planares (item 5.2.1) entre diversos candidato à inoculantes (e seus possíveis produtos de reações com os elementos constituintes do ferro líquido) e o carboneto primário  $M_7C_3$ , visando identificar substratos potenciais à nucleação e refino dos carbonetos primários  $M_7C_3$ .

Foram realizados testes experimentais (5.3) para averiguar na prática, qual dos candidato à inoculante, apresenta maior refino dos carbonetos primários  $M_7C_3$ , utilizando uma liga base de ferro fundido branco de alto cromo hipereutética (Fe-17Cr-4,2C).

A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia ótica, onde foi medida a fração volumétrica e a quantidade por  $mm^2$  dos carbonetos eutéticos e primários e, também foi medido o comprimento e largura dos carbonetos primários  $M_7C_3$ .



A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersão de raios X (EDS) foi utilizada para determinar a existência de algum substrato (possível núcleo) dentro do carboneto primário  $M_7C_3$  e medir o perfil de distribuição dos elementos químicos, com a finalidade de identificar o mecanismo de atuação do candidato à inoculante que promoveu o maior refino.

Entre os candidatos à inoculantes experimentalmente testados (item 6), o qual, apresentou maior refino do carboneto primário  $M_7C_3$ , utilizou-se em novos experimentos, para adequá-lo ao processo produtivo, variando-se: 1) a quantidade adicionada; 2) a técnica de adição; 3) a granulometria e 4) o tempo de vazamento. Para cada uma destas variáveis foram medidas: a) quantidade por  $mm^2$ ; b) fração volumétrica; c) comprimento e a largura dos carbonetos primários  $M_7C_3$ .

## 5.2. SELEÇÃO DOS REFINADORES POTENCIAIS

A pré-seleção dos refinadores potenciais à inoculantes, foi baseada em produtos de fácil disponibilidade no mercado e de uso comum nas indústrias de fundição de ligas ferrosas (aços e ferros grafíticos), com a finalidade de desoxidar, refinar e de alguns ferros ligas, conforme será mostrado no item 6.1.

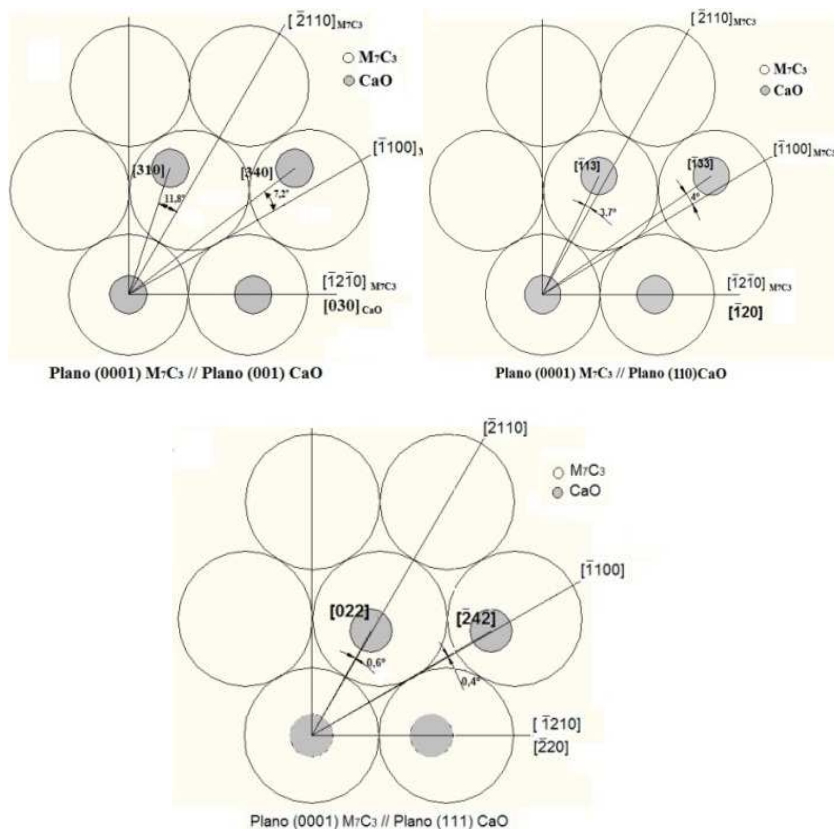
### 5.2.1 Critério do Desajuste Planar ( $\delta$ )

A partir dos compostos selecionados (Tabela 4, item 6.1), foram realizados cálculos dos desajustes planares de acordo com a equação 13 (postulada por Bramfitt, 1970), entre os planos atômicos de tais compostos e seus principais produtos de reação com elementos constituintes no ferro líquido (óxidos, sulfetos, carbonetos e nitretos) com o plano (0001) do carboneto primário  $M_7C_3$ .

Os principais produtos de reação utilizados para os cálculos de desajuste planar com o carboneto primário  $M_7C_3$  foram,  $AlN$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Al_2S_3$ ,  $CaSi$ ,  $CaO$ ,  $CaS$ ,  $Ce_2O_3$ ,  $CeS$ ,  $MgO$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $NbC$ ,  $SiO_2$ ,  $SiC$ ,  $TiC$ ,  $TiN$  e  $TiO_2$ ,  $ZrS$ ,  $MnS$ ,  $Cr_2O_3$ , baseados nos dados de energia livre de Gibbs de óxidos, nitretos, carbonetos e sulfetos (anexo 1), que mostra.

A Figura 55 mostra um exemplo de uma representação esquemática do arranjo cristalino para o desenvolvimento dos cálculos dos desajustes planares entre o plano (0001) do carboneto  $M_7C_3$  (circunferências grandes) e os planos (111), (110) e (001) do CaO (circunferências pequenas e cinzas).

Figura 55: Representação esquemática do plano (0001)  $M_7C_3$  e dos três planos do substrato CaO.



Fonte: O autor

Com os valores das distâncias dos centros interatômicos nas três direções correspondentes ao plano (0001) do carboneto  $M_7C_3$  (ver item

4.1) e dos planos (001), (110) e (111) do substrato (anexo 2) com os respectivos ângulos de interação, foi possível determinar os valores dos desajustes planares (segundo a eq. 13 - Bramfitt) para cada plano e para cada substrato (conforme mostra a Tabela 5).

## **5.2.2 Critério do Fator de Restrição ao Crescimento (Q)**

No caso das ligas de alumínio, os cálculos do fator de restrição ao crescimento (item 3.2.3) são feitos em sistema do tipo Al-X, que tais diagramas binários (de alumínio) são amplamente disponíveis na literatura.

O mesmo não ocorre com as ligas de ferro branco, pois não se dispõe de diagramas de sistemas do tipo Fe- $M_7C_3$ -X que são necessários para a obtenção das grandezas “m” e “k” da eq.17 do item 3.2.3.

Diante de tal fato, não foi possível calcular o fator de restrição ao crescimento dos elementos anteriormente selecionados pelo critério do desajuste planar.

Assim, passou-se à etapa de testes dos componentes selecionados pelo critério de desajuste planar, conforme próximo item.

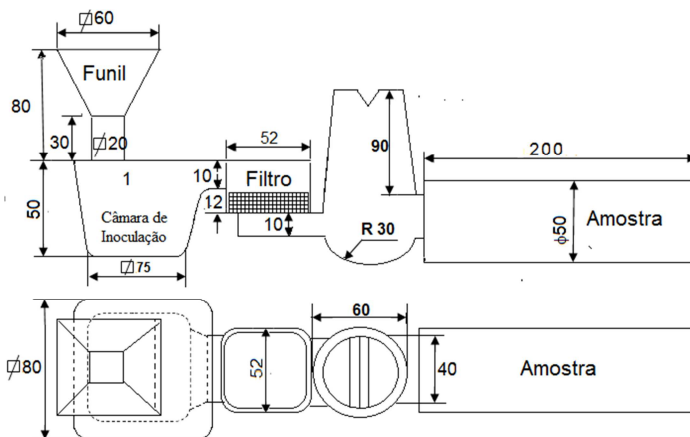
## **5.3. TESTE DOS COMPONENTES SELECIONADOS**

Para verificar o efeito no refino do carboneto primário  $M_7C_3$  com os inoculantes selecionados (item 5.2 e item Tabela 4), de acordo com o critério de desajuste planar ( $\delta$ ), foram realizados experimentos de solidificação da liga Fe-17Cr-4,2C sem e com adições dos inoculantes, visando averiguar o refino, conforme descrito a seguir.

### **5.3.1 Obtenção das amostras**

A Figura 56 mostra o projeto para a confecção do modelo e todo o sistema de alimentação, o qual é constituído de: - funil; - canal de descida; - câmara de reação; - alojamento do filtro cerâmico; - massalote e a amostra.

Figura 56: Projeto do modelo e sistema de alimentação.



Fonte: O autor

De acordo com o projeto do modelo (Figura 56), foram confeccionados em madeira e emplacados, dois sistemas de alimentação com os respectivos modelos das amostras a serem obtidas, o qual se utilizou para produzir um molde (duas amostras) para o estudo do efeito dos inoculantes, conforme mostra a Figura 57.

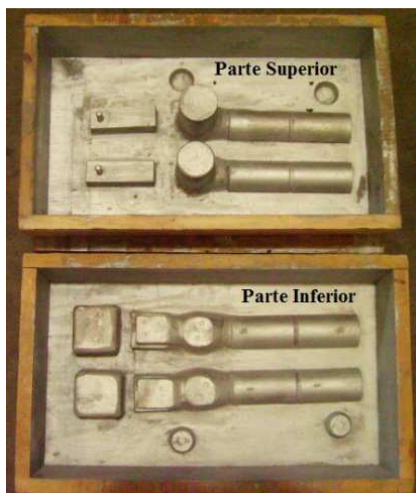
Os moldes (Figura 58) foram confeccionados com o uso da placa com os modelos e sistema de alimentação (Figura 57), onde foi adicionada uma mistura de areia, constituída de areia de sílica nova (com grau de finura de 74AFS), 0,5% de resina fenólica (denominada parte I), 0,5% de resina isocianato polimerizado (denominada parte II) e 5% de catalisador tipo amina (calculado sobre o volume da resina parte I). As misturas de areia, resinas e catalisador foram realizadas em misturador contínuo de marca Vick.

A elaboração da liga de ferro branco de alto cromo hipereutética (Fe-17Cr-4,2C), foi realizada em forno fusor à indução de média frequência, marca Inductotherm, com capacidade de 250 kg, sendo a matéria prima (carga do forno) constituída de retorno de ferro branco de alto cromo, sucata de aço 1020, liga de ferro cromo baixo carbono, carburante e FeMn.

As composições químicas foram determinadas a partir da queima de amostra (tipo moeda) com auxílio do aparelho Spectromaxx, série

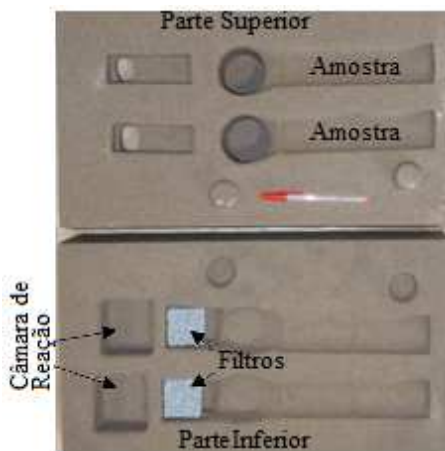
125465/08, durante o processo de elaboração da liga, possibilitando eventuais ajustes da composição química.

Figura 57: Modelo e sistema de alimentação emplacados.



Fonte: UNISOCIESC.

Figura 5812: Molde bipartido aberto.



Fonte: UNISOCIESC.

A temperatura do ferro líquido, dentro do forno e antes da transferência para a panela de vazamento, foi medida com o pirômetro de ponta intercambiável, marca Italterm. A faixa de temperatura do ferro líquido dentro do forno ficou entre 1470 a 1490°C.

A transferência do ferro líquido do forno para os moldes foi feito com uma panela de transporte manual, com capacidade de 60 kg de ferro líquido, previamente aquecida (comumente usado na indústria).

Os moldes foram dispostos na linha de vazamento para receber o ferro líquido com temperatura de vazamento entre 1400 a 1420°C, já contendo no seu interior (câmara de reação) os respectivos inoculantes, adicionados em quantidade de 1,0% (estipulado pela experiência industrial em ferros grafíticos e nos experimentos conforme item 4.2) sobre o peso do metal no molde.

Foi vazado um molde com duas amostras independentes (Figura 58), para cada tipo de inoculante, visando averiguar reprodutibilidade de resultados.

Estando os moldes e as amostras em temperatura ambiente, foi realizado o processo de desmoldagem, onde se separou da areia as amostras com todo o sistema de alimentação e processou-se a limpeza com jato de granalha de aço, separação do sistema de alimentação da amostra (mediante fratura) e rebarbou-se.

Foi realizada inspeção visual da superfície de fratura das amostras (região entre o massalote e a amostra - Figura 56), com a finalidade de verificar o refino da liga (ou seja, superfície de fratura com aspecto colunar e rugosa é um indicativo que o inoculante não atua como refinador. Porém, superfície lisa e equiaxial indica que o inoculante atua como refinador) mediante as adições dos inoculantes.

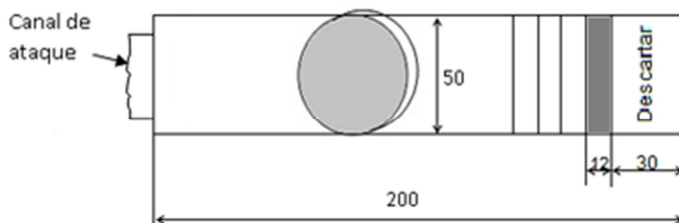
Após a análise macrográfica da fratura (item 6.2.2) as amostras foram encaminhadas para o processo de preparação para a análise microestrutural, conforme item 5.3.2.

### **5.3.2 Preparação microestrutural das amostras**

A partir das amostras cilíndricas obtidas de acordo com o item 5.3.1, foram realizados cortes no sentido transversal, extraindo amostras na forma de disco com espessura de 12 mm (Figura 59), numa distância de 30 mm do lado oposto ao canal de ataque. A ponta (lado oposto ao canal de ataque) foi descartada, devido ao efeito de alta extração de calor, que pode vir a interferir os resultados das análises.

O processo de corte das amostras para a análise microestrutural e de propriedades mecânicas (dureza e desgaste abrasivo) se desenvolveu com auxílio de uma máquina de corte abrasivo denominada “Cut Off”, com disco abrasivo Arotec Tipo AA telado, com espessura de 3 mm e diâmetro de 350 mm. No “Cut Off” existe um sistema de bombeamento de fluido refrigerante, para evitar aquecimento excessivo da amostra durante o corte.

Figura 59: Esquema do local de retirada das amostras da barra cilíndrica fundida (valores em mm).



Fonte: O autor

As amostras para as análises microestruturais foram preparadas com técnica metalográfica padrão, com procedimento de lixamento (lixas de 80, 120, 320, 600 e 1000 mesh), polimento em pasta de diamante 1  $\mu\text{m}$ , ataque químico para revelar as fases, neutralização do ataque químico com álcool e secagem.

O reagente químico que foi usado para revelar as fases para as análises por microscopia óptica (MO) foi o nital 4% (4%  $\text{HNO}_3$  + Etanol) e eletrônica de varredura (MEV) foi com Nital modificado com + 3 gotas de HF (ácido fluorídrico), com tempo de imersão de 6 a 20 segundos.

### 5.3.3 Caracterização microestrutural das amostras

Para a caracterização microestrutural por microscopia ótica (MO), foi utilizado um microscópio óptico, marca Olympus - BX 51, com analisador de imagem modelo Image Pró-Plus. As análises por

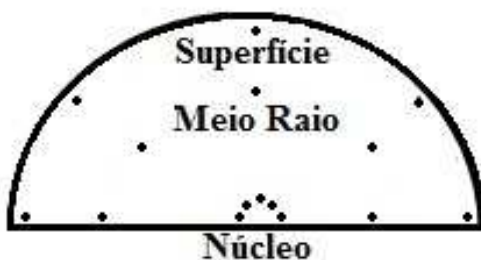
microscopia eletrônica foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Jeol 6360, adaptado com microsonda de análise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Na análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise química por EDS, foram utilizadas às mesmas amostras das análises por microscopia ótica, apenas foram repreparadas a superfície de análise.

A caracterização microestrutural por microscopia ótica foi utilizada para quantificar e caracterizar as morfologias das fases (fase metálica, carbonetos eutéticos e primários) e medir o tamanho dos carbonetos primários  $M_7C_3$ , conforme resultados mostrados nos itens 6.2.3 a 6.2.6.

Para medir a fração volumétrica dos carbonetos primários e totais (primários mais eutéticos)  $M_7C_3$  e os carbonetos de titânio (TiC), este último na amostra que foi adicionado FeTi, foi utilizada a técnica de medição com reticulado de 121 cruzamentos e, medidos em 5 regiões da superfície, 5 a meio raio e 5 no núcleo de cada amostra sem e com adição dos compostos à inoculantes (Figura 60).

Figura 60: Esquema das regiões (pontos) de medida da fração volumétrica de carbonetos.

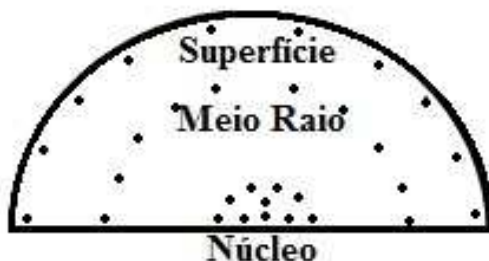


Fonte: O autor

Para medir a quantidade de carbonetos primários por  $\text{mm}^2$ , utilizaram-se as mesmas amostras em que foram determinadas as frações volumétricas de carbonetos, nas quais, realizou-se a contagem em 10 regiões diferentes da superfície ( $\sim 0,15 \text{ mm}$  da borda), 10 à meio raio ( $\sim 12,5 \text{ mm}$  a partir da superfície) e 10 no núcleo ( $\sim 25 \text{ mm}$ ) das amostras, conforme esquema mostrado na Figura 61.



Figura 61: Esquema das regiões (pontos) de medida da quantidade de carbonetos por  $\text{mm}^2$ .



Fonte: O autor

Para medir o tamanho (comprimento e largura) dos carbonetos primários utilizaram-se as mesmas amostras em que foram determinadas as fração volumétrica e da quantidade de carbonetos primários  $\text{M}_7\text{C}_3$  por  $\text{mm}^2$ , com auxílio de uma escala micrométrica, adaptada ao sistema de analisador de imagem, modelo Image Pró-Plus.

Foram realizadas 100 medidas do comprimento e da largura dos carbonetos primários  $\text{M}_7\text{C}_3$  na superfície ( $\sim 0,15\text{mm}$  de profundidade máxima), 100 medidas a meio raio ( $\sim 12,5\text{ mm}$  de profundidade) e 100 medidas no núcleo das amostras sem e com a adição dos inoculantes.

Já a técnica de caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura e microanálise química (MEV/EDS), foi utilizada para verificar a existência de algum tipo de partícula (substrato) no interior do carboneto primário  $\text{M}_7\text{C}_3$ , que agiu como nucleante e, ou algum elemento segregante na interface entre o carboneto primário  $\text{M}_7\text{C}_3$  e a fase metálica, atuando no refino do respectivo carboneto.

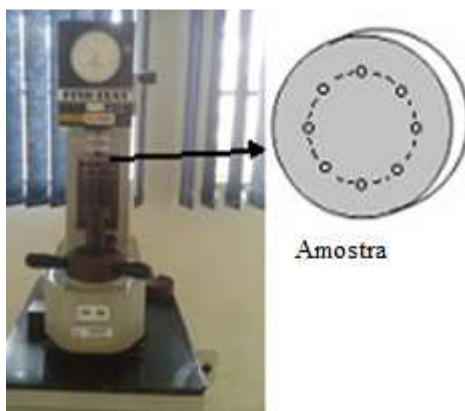
#### **5.3.4 Determinação da dureza e desgaste abrasivo.**

Para a determinação da dureza Rockwell C e desgaste abrasivo, foram utilizadas amostras na forma de disco, retiradas dos cilindros brutos de fundição (Figura 59), numa distância de 42 mm a partir da extremidade oposta ao canal de ataque.

#### 5.3.4.1 Dureza Rockwell C.

A realização do teste de dureza Rockwell C (HRC), foi baseada na norma NBR NM ISO 6508 – 1 (9), aplicando carga de 150Kg no indentador de cone de diamante 120° com tempo de indentação de 15 segundos, em durômetro marca Fixo-Test, série 737 (Figura 62), sendo realizadas 8 indentações a meio raio nas amostras retiradas da barra cilíndricas (Figura 59) no estado bruto de fundição.

Figura 62: Durômetro Fixo-Test.



Fonte: UNISOCIESC.

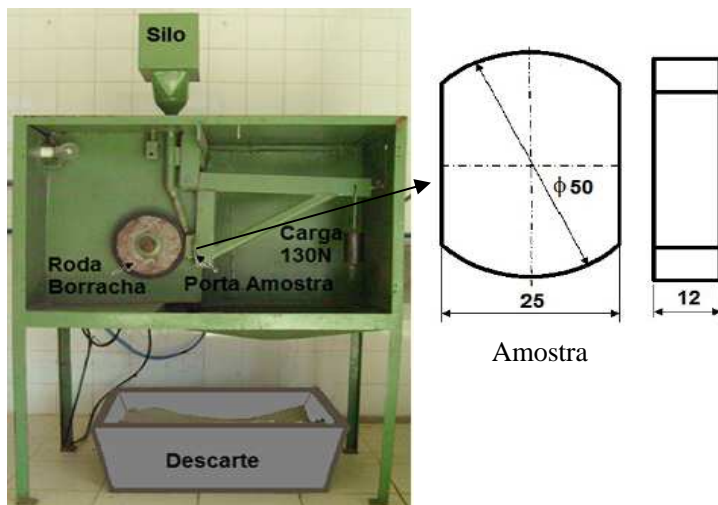
#### 5.3.4.2 Desgaste abrasivo no abrasômetro tipo roda de borracha.

Os testes de desgaste abrasivo nas amostras retiradas dos cilindros brutos de fundição (Figura 59) sem e com a dição de 1,0% do inoculante que mais refinou, no estado bruto de fundição, foram realizados de acordo com o procedimento A da norma ASTM G 65 – 91, com auxílio do abrasômetro tipo roda de borracha (Figura 63), sendo utilizados os parâmetros de teste conforme segue:

- Dimensões da amostra 50 mm x 25 mm x 12 mm;
- Roda de aço com anel de borracha com dureza de 60 Shore A;
- A areia Normal Brasileira IPT N<sup>o</sup> 70;

- A rotação do disco é de 200 Rpm;
- 6000 voltas da roda para cada amostra testada;
- A força nominal sobre a amostra foi de 130 N;
- Vazão constante de areia foi de 300 a 400 g/min

Figura 63: Abrasômetro tipo Roda de Borracha.



Fonte: UNISOCIESC.

#### 5.4. AJUSTE DO PROCESSO DE ADIÇÃO

Este item foi desenvolvido para maximizar a eficiência da adição do inoculante no processo produtivo, visando obter a melhor condição de incorporação no ferro líquido do inoculante que mais refinou a microestrutura nos experimentos aqui desenvolvidos.

##### 5.4.1 Eficiência da quantidade adicionada de inoculante

Para determinar a melhor quantidade do inoculante que mais refinou, foram confeccionadas amostras conforme procedimento anterior (item 5.3.1), porém, sem e com adições de 0,5%, 1,0% e 3,0%

do respectivo inoculante, sobre a massa de ferro fundido branco de alto cromo hipereutético correspondente a cada molde.

Para cada valor de adição foram obtidas 2 amostras cilíndricas, visando averiguar reprodutibilidade, totalizando 8 amostras.

Para caracterização do efeito da variação da quantidade adicionada de inoculante, foi observado o aspecto da fratura da amostra cilíndrica e também foi medida a quantidade e o tamanho dos carbonetos  $M_7C_3$  primários, com auxílio de microscopia ótica.

#### **5.4.2 Eficiência da técnica de adição do inoculante**

Foram repetidos vazamentos com distintas quantidades de inoculantes (sem adições e com 0,5%, 1,0% e 3,0%i), tal como feito anteriormente (item 5.3.1), porém mediante adição na panela de vazamento, ao invés de adição no interior do molde.

Para caracterização do refino dos carbonetos primário  $M_7C_3$  foi observado o aspecto da fratura das amostras cilíndrica e também foi medida a quantidade e o tamanho dos carbonetos  $M_7C_3$  primário, com auxílio de microscopia ótica, visando confrontar com os resultados anteriores.

#### **5.4.3 Eficiência da granulometria do inoculante**

Para determinar a eficiência da granulometria do inoculante que mais refinou, foi realizada a moagem das partículas de inoculante de granulometria comum de mercado (considerado diâmetro granulométrico de 100%), para diâmetros médios de 50% e 25% de mercado, sendo, respectivamente, classificados por peneiramento.

A moagem das partículas do inoculante que mais refinou, foi realizada em moinho de bancada, marca H. Jürgens e Bremen, série 11126.

A classificação das partículas de inoculante após moagem (no moinho de bancada) foi feita no classificador de peneira tipo bancada, com vibração mecânica, marca GF-PSA.

A caracterização do refino dos carbonetos  $M_7C_3$  primário foi realizada mediante exame do aspecto da superfície de fratura da amostra cilíndrica e foram medidos as quantidades e os tamanhos dos carbonetos

primários  $M_7C_3$  com auxílio de microscopia ótica, conforme mostra item 6.4.2.

#### **5.4.4 Eficiência do tempo de vazamento após inoculação**

A eficiência do tempo de vazamento, após inoculação do metal líquido dentro do forno, foi realizada com a adição de 1,0% do inoculante que mais refinou o carboneto primário  $M_7C_3$ , sendo os tempos utilizados segue de:

- i) Imediatamente após adição;
- ii) Após 2 minutos de adição;
- iii) Após 4 minutos de adição;
- iv) Após 6 minutos de adição.

Para determinar o melhor tempo vazamento foram confeccionados moldes, conforme item 5.3.1, e foi vazado um molde para cada condição de tempo vazamento, com a finalidade de obter duas amostras cilíndricas, para verificar o refino dos carbonetos primários  $M_7C_3$ .

Os parâmetros do inoculante que mais refinou, como a quantidade e granulometria, foram os adotados daqueles, que ocasionaram o maior refino dos carbonetos primários  $M_7C_3$ , determinados nos itens anteriores.

A caracterização do refino dos carbonetos primários  $M_7C_3$  foi realizada observando o aspecto da fratura da amostra cilíndrica e também foi medida a quantidade e o tamanho dos carbonetos primários  $M_7C_3$ , com auxílio de microscopia ótica, conforme resultados mostrados no item 6.4.3.

## 6. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados os resultados das análises desenvolvidas de acordo com o item 5, para selecionar de forma racional o melhor inoculante à nucleação e refino dos carbonetos primários do sistema Fe-Cr-C.

### 6.1. SELEÇÃO DE INOCULANTES - CRITÉRIO DE DESAJUSTE PLANAR ( $\delta$ )

A Tabela 4 mostra exemplos de alguns produtos como desoxidantes, refinadores, nodularizantes e ferros ligas disponíveis no mercado, os quais foram selecionados para este estudo, pela facilidade de obtenção e de uso comum nas fundições.

Observa-se também que os elementos dos candidatos à inoculantes (Tabela 4), na sua maioria são elementos desoxidantes (formam óxidos), dessulfurantes (formam sulfetos), formadores de carbonetos e nitretos e, também ficam na forma de solução sólida na fase metálica.

Na Tabela 4 observa-se que alguns elementos (Si, Ca, Al, C, P, S) encontram-se na maioria das ligas dos produtos candidatos à refino (inoculante), sendo a principal diferença a concentração dos elementos químicos constituintes base e outros elementos adicionados propositalmente com concentração mais expressiva.

Assim, os possíveis substratos à nucleação do carboneto primário  $M_7C_3$ , podem se formar *in situ*, na forma de óxido, sulfeto, carboneto ou nitretos (item 5.2.1), sendo estes, utilizados na seleção dos candidatos à inoculante pelo critério do desajuste planar, conforme item 5.2.1 e discussão abaixo.

A partir dos candidatos selecionados (Tabela 4), foram realizados os cálculos dos desajustes planares de acordo com a equação 13 (postulada por Bramfitt, 1970), entre tais compostos e seus principais produtos de reação com o plano (0001) do carboneto primário  $M_7C_3$ , sendo os resultados mostrados na Tabela 5 e Figura 64.

Tabela 4: Composição e tamanho granulométrico dos candidatos à inoculantes.

Elementos (% peso)							
Inoculantes	Si	Ca	Mn	Mg	Al	C	TG (mm)
Al <sup>(a)</sup>	-	-	-		100	-	1,0 - 3,0
CaSi <sup>(b)</sup>	58 - 65	30 - 33	-		1,0*	1,0*	2,0 - 20
FeSi75 <sup>(b)</sup>	72 - 79	0,8 - 1,2	-		0,5 - 1,0	0,30*	0,5 - 10
FeSiMg <sup>(b)</sup>	43 - 48	1,5 - 2,0	-	8 - 10	1,2*	-	6 - 12
Mish Metal <sup>(c)</sup>	-	-	-		-	-	5,0 - 20
FeNb <sup>(d)</sup>	1,4*	-	-		0,25*	0,08*	10 - 40
FeTi <sup>(c)</sup>	3,0*	-	2,0*		8,0*	0,1*	1,0 - 3,0

Elementos (% peso)						
Inoculantes	P	S	TR	Ce	Ti	Nb
Al <sup>(a)</sup>	-	-	-	-	-	-
CaSi <sup>(b)</sup>	-	-	-	-	-	-
FeSi75 <sup>(b)</sup>	0,05*	0,01*	-	-	-	-
FeSiMg <sup>(b)</sup>	-	-	0,8 - 1,0	-	-	-
Mish Metal <sup>(c)</sup>	-	-	29 - 45	52 - 62	-	-
FeNb <sup>(d)</sup>	0,1*	0,09*	-	-	-	66
FeTi <sup>(c)</sup>	0,1*	0,05*	-	-	25 - 30	-

\* Valores máximo // TR - Elemento Terra Rara (Pr,La,Nd) // TG – Tamanho Granulométrico.

Fonte: (a) UNISOCIESC; (b) Catálogo Ferro Ligas Brasil; (c) Comercial Cometa. (d) CBMM (2010).

O critério para o uso do plano (0001) do carboneto  $M_7C_3$  para calcular os desajustes planares (entre  $M_7C_3$  e substratos), foi devido a este plano ser o principal plano de acoplamento dos átomos (plano de habito). Porém, os planos de habito dos substratos (Tabela 5) escolhidos foram para obter os menores desajustes planares (anexo 3).

É observado na Tabela 5 que o CaO apresentou o menor desajuste planar na interface do plano (0001) $M_7C_3$  com o plano (111)CaO que é de 0,8% e, na interface do plano (0001) $M_7C_3$  com o plano (001)CaO é de 5,8% e, na interface do plano (0001) $M_7C_3$  com o plano (110)CaO é de 7,8%, apresentando-se como um forte candidato para se utilizar como substrato da nucleação do carboneto primário  $M_7C_3$ .

Em sequência o NbC na interface do plano (0001) $M_7C_3$  com o plano (100)NbC apresentou desajuste planar de 4,3%, seguido das interfaces dos planos (0001) $M_7C_3$  com o plano (110)TiO<sub>2</sub> e (0001) $M_7C_3$

com o plano (0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com desajuste planar de 4,4% e, assim sucessivamente, conforme mostra Tabela 5 e Figura 64.

Tabela 5: Desajuste planar entre o carboneto M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> e os substratos.

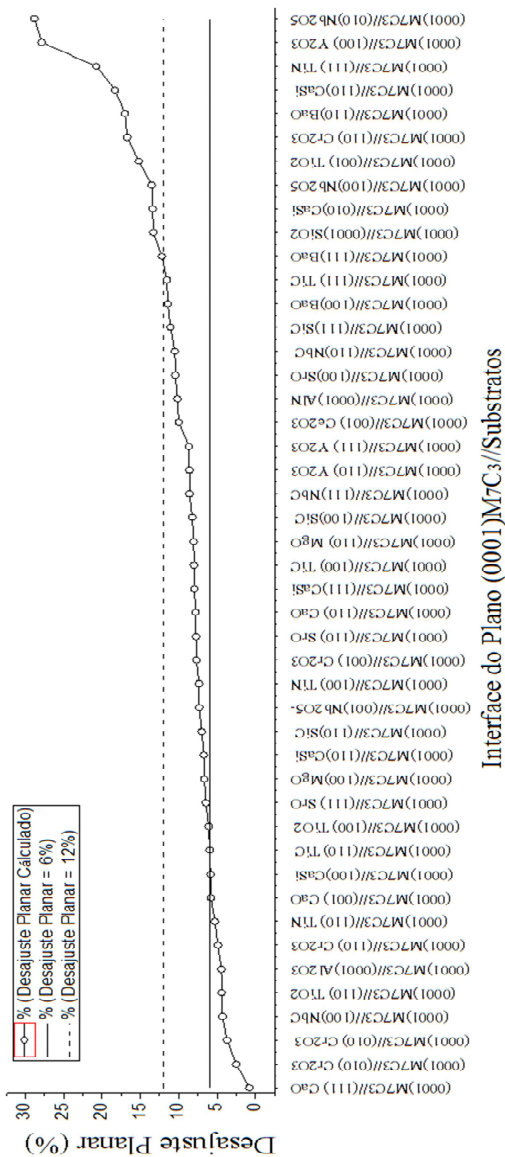
Interfaces M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /Substrato	Desajuste Planar (δ%)	Interfaces M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /Substrato	Desajuste Planar (δ%)	Interfaces M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /Substrato	Desajuste Planar (δ%)
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(111)CaO	0,8	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(001)Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7,3	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(110)NbC	10,5
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(010)Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(100)TiN	7,3	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(111)SiC	11,1
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(010)Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(001)Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,7	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(100)BaO	11,4
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(100)NbC	4,3	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(110)SrO	7,7	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(111)TiC	11,6
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(110)TiO <sub>2</sub>	4,4	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(110)CaO	7,8	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(111)BaO	12,2
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(0001)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,4	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(111)CaSi	8,0	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(0001)SiO <sub>2</sub>	13,3
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(110)Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,9	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(100)TiC	8,0	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(010)CaSi	13,4
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(110)TiN	5,3	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(110)MgO	8,1	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(100)Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	13,5
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(001)CaO	5,8	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(100)SiC	8,2	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(001)TiO <sub>2</sub>	15,2
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(100)CaSi	5,9	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(111)NbC	8,6	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(110)Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,7
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(110)TiC	6,0	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(110)Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,6	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(110)BaO	17,0
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(100)TiO <sub>2</sub>	6,1	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(111)Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,7	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(110)CaSi	18,3
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(111)SrO	6,5	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(001)Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,0	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(111)TiN	20,7
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(100)MgO	6,7	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(0001)AlN	10,2	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(100)Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,9
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(110)CaSi	6,7	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(100)SrO	10,4	(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(010)Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	28,8
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(110)SiC	7,0				

Fonte: O autor

É observado na Tabela 5 e Figura 64, que as interfaces com desajustes planares (δ) iguais e inferiores a 6% (segundo Bramfit, 1970) são substratos eficientes e fortes candidatos para a nucleação dos carbonetos M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Entretanto, as interfaces que apresentaram desajustes planares entre 6,0 a 12% (segundo Bramfit, 1970) são consideradas de eficácia moderada para a nucleação do carboneto M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, já as interfaces que apresentaram desajustes planares acima de 12% são pouco eficazes.



Figura 64: Desajuste planar entre o carboneto  $M_7C_3$  e os respectivos substratos



Fonte: O autor

A Tabela 6 mostra a quantidade de interfaces, entre os candidatos a inoculantes e seus subprodutos (substratos) com o carboneto  $M_7C_3$ , que apresentam desajustes planares ( $\delta$ ) menores do que 6% e entre 6 a 12%.

Tabela 6: Quantidade de interfaces dos candidatos à inoculantes do carboneto  $M_7C_3$ .

Composto Inoculante	d < 6%	6 % < d > 12%	Soma
Al	1	1	2
Mish Metal (Ce)	0	3	3
FeSi75	3	5	8
FeNb	2	7	9
FeSiMg	3	7	10
CaSi	4	7	11
FeTi	4	10	14

Fonte: O autor

A Figura 65 mostra os dados da Tabela 6, onde é possível verificar o efeito em conjunto dos compostos que formam interfaces eficazes (< 6%) e moderadas (entre 6 a 12%) com o carboneto primário  $M_7C_3$ .

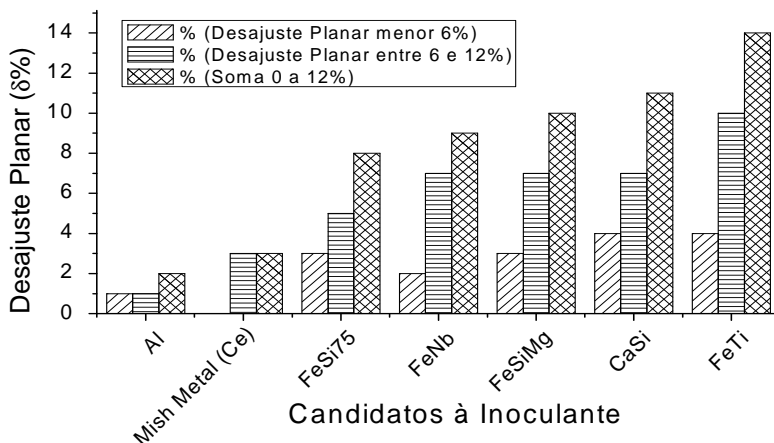
Analisando a Tabela 6 e a Figura 65, os candidatos a inoculante do carboneto  $M_7C_3$  que apresentaram maior potencial em termos de desajustes planares, com maior número de interfaces ( $M_7C_3$ /substrato) inferiores a 6%, foi o CaSi e FeTi, com 4 interfaces cada, seguido do FeSiMg e o FeSi75 com 3 interfaces, o FeNb com 2 interfaces cada, o Al comercialmente puro com 1 interface e o Mish Metal (Ce) com nenhuma interface.

Em relação às interfaces que apresentaram desajustes planares entre 6 a 12%, portanto, considerados de eficácia moderada para a nucleação do carboneto  $M_7C_3$ , foram (em ordem do maior para o menor), o FeTi com 10 interfaces, o CaSi, o FeSiMg e o FeNb com 7 interfaces cada, o FeSi75 com 5 interfaces, o Mish Metal (Ce) com 3 interface e o Al comercialmente puro com uma interface.

Fazendo a soma dos valores de desajustes planares que ficaram menores que 6% (eficientes na nucleação) e os que ficaram na faixa de 6 a 12% (moderados na nucleação), conforme mostra Tabela 6 e Figura 66, estima-se que o melhor composto é o FeTi com 14 interfaces, seguido do CaSi com 11 interfaces, FeSiMg com 10 interfaces, FeNb

com 9 interfaces, FeSi75 com 8 interfaces, Mish Metal (Ce) com 3 interfaces e Al comercialmente puro com 2 interfaces.

Figura 65: Potencial do composto à inoculação do carboneto  $M_7C_3$ .



Fonte: O autor

É importante salientar que os candidatos à inoculante, utilizados neste trabalho, são constituídos de vários elementos, sendo que, normalmente um dos elementos se destaca, caracterizando o composto. Entretanto, o alumínio comercialmente puro, praticamente é isento de outros elementos, que possam vir a interferir nos resultados.

A quantidade de interfaces encontrados na Tabela 6 e Figura 65 compreende a soma dos diferentes elementos que constitui o composto inoculante, os quais possibilitam a formação de substrato (Ex.: CaSi apresenta em sua composição 1,0% Al. FeTi tem em sua composição 8,0% Al, 2,0% Mn e 3,0% Si – Tabela 4) para a nucleação e crescimento do carboneto primário  $M_7C_3$ .

Segundo estudos (item 4.2.3 e 4.2.4) mostraram que o Ti e o Nb (item 4.2.5) refinam a microestrutura do ferro fundido branco de alto cromo. Portanto, foi utilizado neste estudo o FeTi (que formam substratos como o TiO, TiC e TiN), para fins comparativos, com os demais compostos (Tabela 6) e por apresentar o maior número de planos com desajuste planar menor que 12%.

Em resumo, o critério de desajuste planar resultou na seleção dos candidatos à inoculantes mais eficazes para serem utilizados nos

experimentos práticos (dentro de um processo industrial comum de fundição de ligas de ferro fundido branco de alto cromo hipereutética - 4,2C-17Cr), os quais foram:

- i) FeTi;
- ii) CaSi;
- iii) FeSiMg;
- iv) FeSi75;
- v) Alumínio comercialmente puro (Alp).

O uso do alumínio comercialmente puro nos experimentos foi por apresentar um único tipo de substrato ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), e ter apenas dois planos de desajuste planar inferiores a 12%, mas com uma possibilidade de formar grande quantidade destes substratos, por ser colocado de forma praticamente pura e não na forma de composto.

De acordo com a seleção racional dos candidatos à inoculantes (FeTi, CaSi, FeSiMg, FeSi75 e Alp), os mesmos foram testados conforme próximo item.

## 6.2. TESTES DOS CANDIDATOS À INOCULANTES SELECIONADOS

Neste item serão apresentados os resultados das análises desenvolvidas de acordo com o item 5.3, para averiguar a eficácia dos candidatos à inoculantes selecionados de acordo com o critério do desajuste planar (item 5.2.1), na nucleação e refino dos carbonetos primários  $\text{M}_7\text{C}_3$ .

### 6.2.1 Resultados da composição química do banho

A Tabela 07 mostra a composição química especificada para a liga, e os respectivos valores (obtidos de acordo com o item 5.3.1) correspondente as amostras produzidas com a liga base (sem adição de candidatos à inoculante) e com a adição de 1,0% para cada candidato à inoculante, selecionados conforme item 6.1.1, com a finalidade de verificar o efeito dos compostos à inoculantes, na variação da composição química da liga base.

De forma geral a composição química da amostra correspondente a liga base (sem adição de candidatos à inoculante) e da amostra com

adição de 1,0%Al comercialmente puro, ficou dentro da faixa especificada, apenas com a presença de cobre considerado residual.

Na amostra com adição de 1,0% alumínio comercialmente puro, apresentou uma concentração de 0,71% Al (maior do que todas as demais amostras), devido a adição intencional, como candidato à inoculante. A diferença de concentração de alumínio (perda 0,29% Al) deve-se, pela possível formação de algum tipo de composto de menor densidade (óxidos e silicatos) do que o metal líquido e incorporando-se na escória, a qual é retirada.

Tabela 7: Composição química especificada e medida da liga base e das amostras com adições dos candidatos à inoculantes.

Elementos	Especificado	Tipo de candidato à inoculante					
		Sem	1% Al	1% CaSi	1% FeSi75	1% FeSiMg	1% FeTi
C	4,2- 4,6	4,34	4,56	4,13	4,41	4,43	3,74
Si	1,0*	0,74	0,70	1,10	1,22	1,46	0,90
Mn	0,5 - 1,5	0,73	0,75	0,72	0,71	0,69	0,84
P	0,1*	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05
S	0,06*	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Cr	14 - 20	17,78	17,31	17,14	17,37	17,94	17,36
Ni	0,5*	0,41	0,36	0,38	0,36	0,36	0,29
Mo	0,5*	0,26	0,35	0,28	0,26	0,27	0,20
Cu		0,15	0,15	0,14	0,15	0,16	0,13
Al			0,71				
Mg						0,106	
Ti							1,01

\* valores máximos; % peso.

Fonte: O UNISOCIESC.

Na amostra com adição de 1,0% CaSi, 1,0% FeSi75 e 1,0% FeSiMg, de uma forma geral, a composição química apresentou-se dentro da faixa especificada, apenas o teor de silício ficou levemente acima do especificado, o que era de se esperar, devido a composição de tais candidatos à inoculantes terem alta concentração de silício.

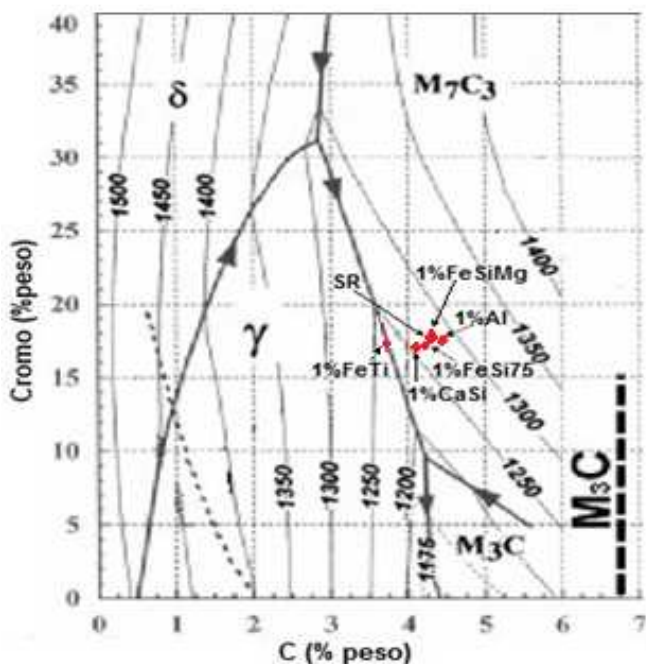
Na análise química da amostra com 1,0% CaSi (concentração de 30 a 33%Ca) não foi detectado o cálcio de forma significativa. O que pode ter acontecido, que ocorreu a volatilização e saída de dentro do metal líquido durante a solidificação.

Na amostra com adição de 1,0% FeSiMg, percebeu-se que há presença de 0,106% Mg, o qual, pode ser um elemento que possibilita o refino do carboneto primário  $M_7C_3$ , devido a este elemento formar possivelmente o óxido de magnésio (MgO) que apresenta desajuste planar ( $\delta$  na faixa de 6 a 12%) com o carboneto  $M_7C_3$ , ou seja, favoráveis a nucleação.

Em relação a amostra com a adição de FeTi, percebeu-se grande perda de carbono, possivelmente, devido ao grande tempo em alta temperatura (1470 a 1490°C), que ficou o banho, sem a devida correção do carbono, pois apenas foi corrigido o cromo.

Com base no teor de cromo e de carbono medido em cada amostra sem e com as adições dos candidatos à inoculantes (Tabela 7), marcou-se as ligas no diagrama Fe-Cr-C (LAIRD, 2000), conforme mostra a Figura 66.

Figura 66: Localização das ligas no diagrama Fe-Cr-C.



Fonte: Adaptado de LAIRD (2000)

Constata-se que todas as ligas (exceto a liga com adição de 1,0% FeTi) se situam no campo onde a primeira fase a solidificar é o carboneto primário  $M_7C_3$ , indicando que todas apresentam características hipereutéticas. Embora, a amostra com adição de 1,0% FeTi apresenta-se sobre a linha eutética.

De uma forma geral a composição química base das amostras sem e com a adições dos candidatos à inoculantes, ficou dentro da faixa de especificada, apenas com pequenos desvios do Si, nas amostras com adição 1,0% CaSi, 1,0% FeSi75 e 1,0% FeSiMg e, a presença dos elementos de interesse para este estudo (Al, Mg, Ti).

## **6.2.2 Efeito dos candidatos à inoculantes no aspecto da fratura.**

A Figura 67 mostra o aspecto da fratura das amostras sem e com a adição de 1,0% dos candidatos à inoculantes (Tabela 6) do carboneto primário  $M_7C_3$ , no estado bruto de fundição.

A técnica da análise macrográfica da fratura, ou seja, observar a superfície da fratura das amostras sem e com a adição dos candidatos à inoculantes sem nenhum instrumento de ampliação, nos fornece de forma qualitativa e rápida, se ocorreu o refino.

A técnica de análise macrográfica permitiu identificar aspecto com maior ou menor rugosidade da topografia da fratura, sendo que quanto menos rugoso (mais lisa), maior o refino dos carbonetos primários  $M_7C_3$ , conforme mostra a Figura 67. O aspecto da fratura da amostra sem a adição de inoculantes (Figura 68 – sem inoculante) apresenta características de estrutura (carbonetos) grosseira e colunar direcionada para o centro térmico da amostra (crescimento colunar), com regiões com falta de material (rechupe - regiões escuras).

As amostras com as adições dos candidatos à inoculantes apresentaram característica de fratura mais refinada, equiaxial e não se percebe aspecto de orientação de crescimento (carbonetos) para o centro térmico (colunar – radial) em comparação a amostra sem inoculante,.

É possível perceber, pelo aspecto visual da superfície das fraturas (Figura 68) das amostras com adição de CaSi e FeTi, que são mais lisas (aveludadas, menos rugosas), dando indícios de terem uma estrutura (de carbonetos) mais refinada.

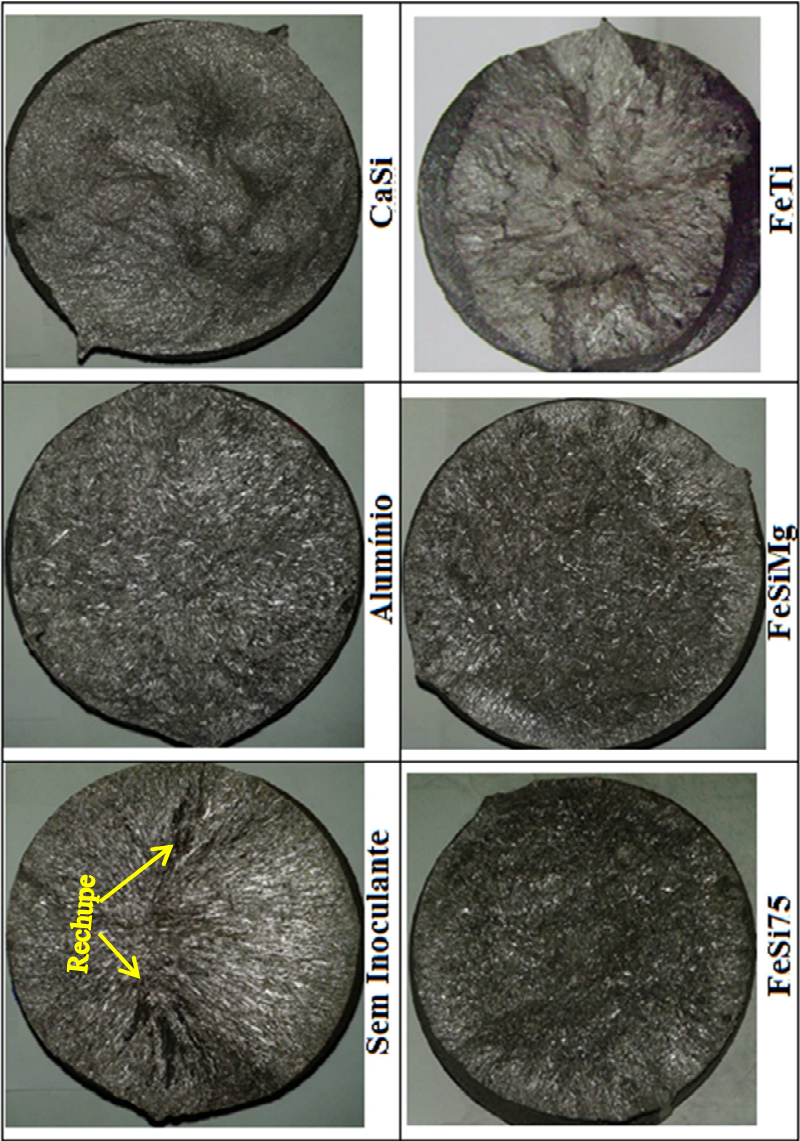
Pela análise da superfície das fraturas das amostras (Figura 67), estima-se que os compostos a inoculante CaSi e FeTi foram os que mostraram maior eficácia no refino dos carbonetos primários  $M_7C_3$ .

A amostra com 1,0% FeTi apresenta composição química praticamente eutética (Figura 67), portanto sem carbonetos primários de  $M_7C_3$ . Por sua vez, a amostra com adição de 1,0% CaSi, apresenta composição química hipereutética, com aspecto de fratura bastante liso, indicando ter havido refino dos carbonetos primários.

Maior detalhamento das características microestruturais é apresentado nos próximos itens.



Figura 67: Aspecto da superfície fraturada das amostras com os respectivos candidatos à inoculantes.



Fonte: O autor

### 6.2.3 Efeito dos candidatos à inoculantes na microestrutura

A Figura 68 mostra as microestruturas das amostras sem e com a adição dos respectivos candidatos à inoculantes do carboneto primário  $M_7C_3$ , obtidas na superfície, meio raio e núcleo, das amostras brutas de fundição. Tais imagens (Figura 68) estão mostradas no anexo 4 com a finalidade de evidenciá-las em maior tamanho.

As microestruturas (Figura 68) das amostras sem e com os candidatos à inoculantes se caracterizam por serem típicas de ligas de ferro fundido branco de alto cromo hipereutéticas, onde é evidenciada a presença de carbonetos primários e composto eutético formado por carbonetos e fase metálica perlítica (regiões escuras).

Observa-se no lado direito da Figura 68.a, na região próxima à superfície, que os carbonetos primários estão refinados e na região mais à esquerda da Figura 68.a, os carbonetos primários estão orientados com seu eixo principal de crescimento para o centro da amostra. Entretanto, a meio raio (Figura 68.b) e no núcleo (Figura 68.c) os carbonetos primários estão orientados randomicamente, sendo mais compridos e mais largos que aqueles da superfície.

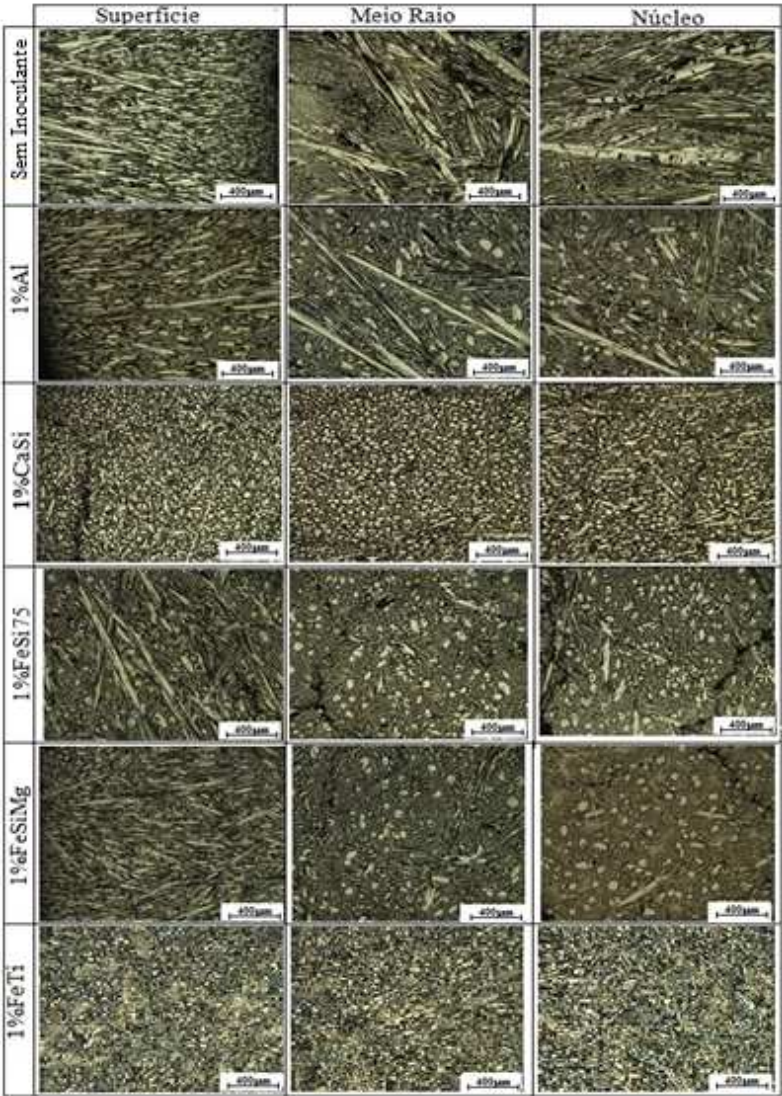
Na amostra em que foi adicionado alumínio (1,0% Al) como inoculante (Figura 68), os carbonetos primários  $M_7C_3$  na superfície apresentam-se mais refinados (menor comprimento e largura), do que no restante da seção transversal (meio raio e núcleo).

Relacionando as microestruturas da amostra sem adição de inoculante com a amostra que foi adicionada 1,0% Al, percebe-se que na amostra com 1,0% Al, os carbonetos primários estão com menor comprimento e espessura (superfície, maior raio e no núcleo), indicando que o alumínio atuou no refino do carboneto.

Na amostra em que foi adicionado 1,0% CaSi, os carbonetos primários  $M_7C_3$  em toda a extensão da seção transversal (superfície, meio raio e núcleo), apresentaram-se refinados, praticamente arredondados (equiaxiais) e em grande quantidade em comparação as demais amostras sem e com as adições de seus respectivos inoculantes.

Nas amostras em que foram adicionados 1,0% FeSi75 e 1,0% FeSiMg, os carbonetos primários  $M_7C_3$  na superfície apresentam-se mais alongados na forma de bastonetes e orientados para a região de alta extração de calor, no restante da seção transversal da amostra apresentam características mais arredondadas (equiaxial), grosseiros e em menor número, do que quando adicionado 1,0% CaSi.

Figura 68: Microestrutura das amostras sem e com os distintos candidatos a refino, nital 4%, ampliação 100x.



Fonte: O autor

Na amostra em que foi adicionado 1,0% FeTi, a microestrutura é levemente hipereutética (deve-se o menor teor de carbono – Tabela 7), sendo que, os poucos carbonetos primários  $M_7C_3$  formados, apresentam-se na forma arredondada, finos e em menor número, do que a amostra com 1,0%CaSi, em toda a extensão transversal da amostra.

É possível perceber, que a adição de 1,0% CaSi (Figura 68) mostrando-se mais eficaz no refino dos carbonetos primários  $M_7C_3$ , tornando-os menores e mais arredondados em relação as demais amostras sem e com adições de inoculantes.

Em resumo, é possível observar na Figura 68 que com a adição de candidatos à inoculantes ocorre mudança na morfologia dos carbonetos primários e eutéticos, os quais se tornaram mais refinados, arredondados e em maior número do que a amostra sem inoculante.

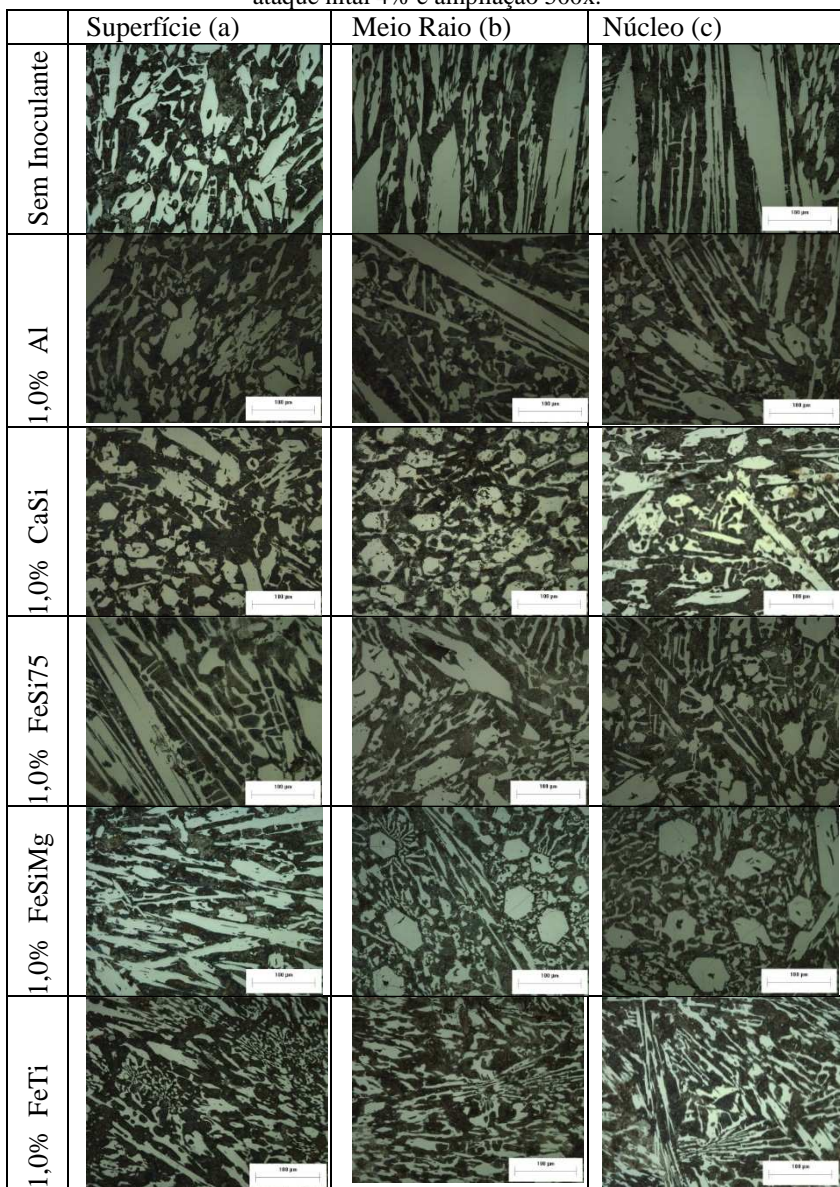
A Figura 69 mostra com mais detalhes a microestrutura na região da superfície, meio raio e do núcleo, das amostras sem e com adições dos respectivos candidatos à inoculantes, sendo que a fase metálica (matriz) é constituída de perlita fina (região escura) em todas as amostras e, evidencia-se mudança morfológica dos carbonetos primários e eutéticos. Tais imagens (Figura 69) estão mostradas no anexo 5 com a finalidade de evidenciá-las em maior tamanho.

Percebe-se na Figura 69, que as amostras com inoculantes (1,0% CaSi, 1,0% FeSi75 e 1,0% FeSiMg), o carboneto eutético tem uma característica de menor comprimento, maior espessura e com pontas mais arredondadas, dando um aspecto vermicular, em relação a amostra sem inoculante.

Em geral todos os candidatos à inoculantes diminuíram o tamanho e arredondaram os carbonetos primários  $M_7C_3$ , porém a amostra com FeTi resultou em liga muito próxima ao eutético, devido ao menor teor de carbono da liga.



Figura 69: Microestrutura das amostras sem e com os compostos inoculantes, ataque nital 4% e ampliação 500x.



Fonte: O autor

Para verificar qual dos candidatos à inoculantes, mostrou-se mais eficaz, foram medidos a fração volumétrica, quantidade e tamanho (comprimento e largura) dos carbonetos primários  $M_7C_3$ , conforme é evidenciado nos itens 6.2.4 a 6.2.6, a seguir.

#### 6.2.4 Efeito dos candidatos à inoculantes na fração volumétrica dos carbonetos

A Tabela 8 mostra a média com os respectivos desvios padrões ( $\sigma$ ) dos resultados das medições da fração volumétrica dos carbonetos primários e totais (eutético mais primários) de cromo ( $M_7C_3$ ) e os carbonetos de titânio (TiC), das amostras sem e com as adições dos candidatos à inoculantes, determinados de acordo com o item 5.3.3, nas regiões da superfície (Sup), meio raio (MR) e no núcleo (Nuc) e, também os valores determinados de acordo com a equação de Maratray, a qual, esta indicada junto a Tabela 8. Os valores específicos das medições se encontro no anexo 6.

Tabela 8: Fração volumétrica dos carbonetos primários das amostras sem e com os candidatos à inoculantes.

Inoculante	Carbonetos	Sup	$\sigma$	MR	$\sigma$	Nuc	$\sigma$	Maratray
Sem	Primário	18,6	2,3	14,2	1,3	13,0	1,0	
	Totais	51,2	1,9	52,0	1,9	48,4	1,1	48,1
1,0% Al	Primário	15,6	2,1	13,2	0,8	13,8	1,9	
	Totais	51,4	1,7	50,2	2,3	51,4	1,7	50,5
1,0% CaSi	Primário	19,2	2,3	22,0	2,9	17,2	0,8	
	Totais	50,2	2,2	53,0	2,3	47,2	1,6	45,1
1,0% FeSi75	Primário	20,2	2,9	18,2	2,8	18,2	2,2	
	Totais	51,0	1,9	53,6	2,9	51,8	2,6	48,7
1,0% FeSiMg	Primário	23,0	1,4	15,8	1,3	16,2	1,1	
	Totais	52,6	1,8	55,4	2,4	53,0	2,2	49,3
1,0% FeTi	Primário	2,8	0,8	3,2	0,8	4,8	0,8	
	Totais	49,4	1,3	40,0	2,1	43,0	1,6	42,8
	TiC	0,8	0,8	0,6	0,9	0,8	0,8	

$\sigma$ = desvio padrão; Equação de Maratray -  $FVC = 12,33C + 0,55Cr - 15,2$

Fonte: O autor

A Figura 70 mostra os resultados (Tabela 8) das médias da fração volumétrica dos carbonetos primários e totais de cromo ( $M_7C_3$ ) e dos carbonetos TiC, correspondente as regiões da superfície, meio raio e do

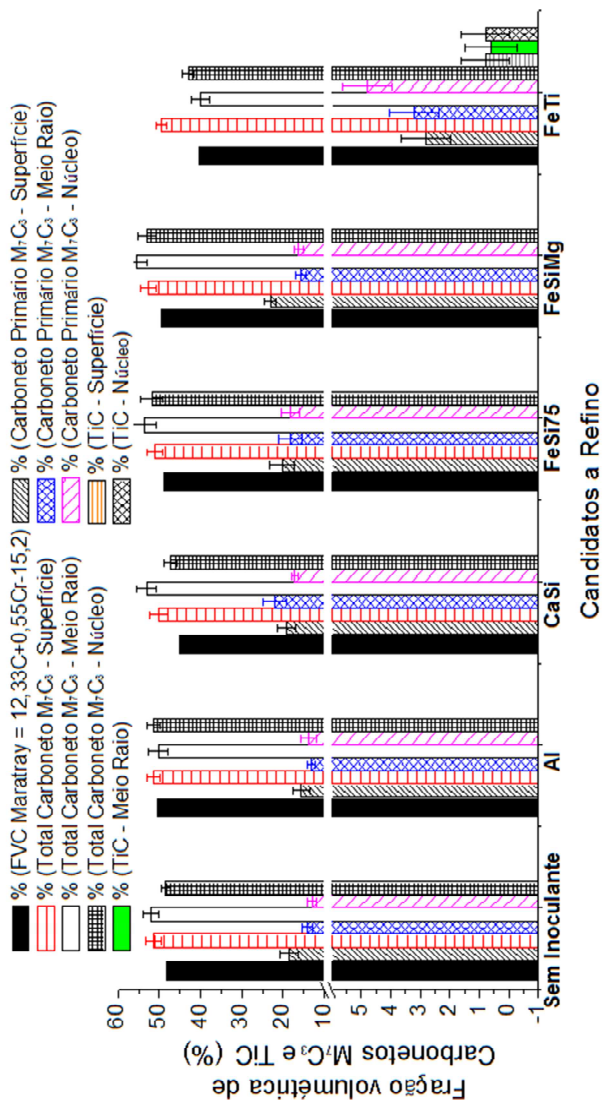
núcleo das amostras sem e com os respectivos candidatos à inoculantes, apresentando também a fração volumétrica obtida pela equação de Maratray.

Na Figura 70, pode ser observado que as amostras sem e com os candidatos à inoculantes, mantiveram uma fração volumétrica de carbonetos totais (primários mais eutético) constantes e levemente superiores aos valores teóricos, obtido pela equação de Maratray, exceto para a amostra com 1,0%FeTi.

A maior fração volumétrica dos carbonetos totais  $M_7C_3$  (em relação à equação de Maratray) das amostras com os respectivos candidatos à inoculantes (Figura 70), deve-se, possivelmente, à menor solubilidade de carbono na fase metálica (austenita), imposto pelos elementos (Al, Ca, Mn, Mg e Si), que constituem os respectivos candidatos à inoculantes, durante o processo de solidificação, liberando mais carbono para o líquido, formando mais carbonetos  $M_7C_3$ .

A menor quantidade de carbonetos de cromo primários e totais, na amostra com 1,0% FeTi, ocorreu devido a menor quantidade de C na liga (Tabela 7) e da alta afinidade do Ti em combinar-se com o C para formar os carbonetos TiC (Figura 71), em temperaturas mais elevadas, antes da formação dos carbonetos  $M_7C_3$ , dando um aspecto na microestrutura da liga, próxima do eutético.

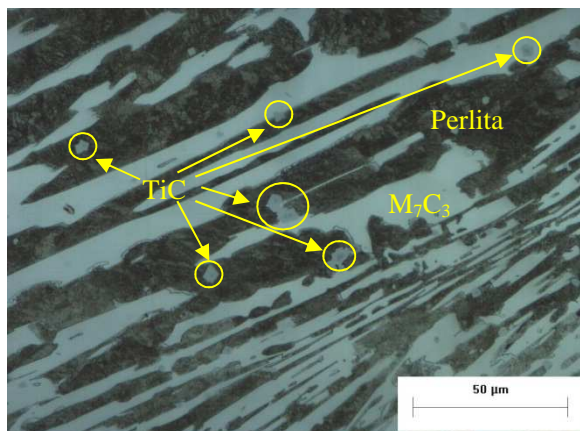
Figura 70: Fração volumétrica de carbonetos M7C3 e TiC em função dos tipos de inoculantes.





A Figura 71 mostra a característica microestrutural da amostra com a adição de 1,0% FeTi, onde se percebe a presença de carbonetos eutéticos (ripas brancas) de  $M_7C_3$ , TiC (partículas cinza) e fase metálica perlítica (região escura).

Figura 71: Microestrutura da amostra com 1,0% FeTi. Carbonetos  $M_7C_3$ , TiC e perlita, nital 4%, ampliação 1000x.



Fonte: O autor

A Figura 71 mostra que as partículas de TiC, se encontram em maior quantidade nas bordas dos carbonetos  $M_7C_3$  e pouca quantidade dentro dos carbonetos  $M_7C_3$  e da fase metálica (perlita), indicando que os carbonetos TiC se formaram por primeiro e possivelmente auxilia no processo de nucleação dos carbonetos  $M_7C_3$ .

É oportuno frisar que a amostra com 1,0% CaSi apresentou maior fração volumétrica de carbonetos  $M_7C_3$  primários e totais medidos, aos valores calculados (Maratray). Este comportamento do CaSi, indica que os elementos Ca e Si possivelmente promovem a diminuição de solubilidade de C e Cr da fase metálica sólida (austenita) em formação, durante a solidificação.

### 6.2.5 Quantidade de carbonetos primários por mm<sup>2</sup> (densidade planar de carbonetos primários).

Os resultados da quantidade de carbonetos primários M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> por mm<sup>2</sup> medidos a partir de 10 medidas realizadas na superfície, 10 medidas a meio raio e 10 medidas no núcleo das amostras sem e com a adição dos candidatos à inoculantes estão mostrado no anexo 7, sendo que a Tabela 9 mostra a média ( $\bar{X}$ ) e desvio padrão ( $\sigma$ ) da quantidade de carbonetos primários por unidade de área (mm<sup>2</sup>), ou seja, a densidade planar dos carbonetos primários.

Tabela 9: Quantidade de carbonetos primários por mm<sup>2</sup>, das amostras sem e com os inoculantes.

Amostra	Quantidade de carboneto primário M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> / mm <sup>2</sup>					
	Superfície		Meio Raio		Núcleo	
	$\bar{X}$	$\sigma$	$\bar{X}$	$\sigma$	$\bar{X}$	$\sigma$
Sem Inoculante	65,8	4,8	3,2	0,3	2,5	0,5
10,% CaSi	281,9	39,2	157,8	35,7	179,1	67,7
1,0% FeSiMg	90,9	22,9	70,6	21,4	48,7	8,2
1,0% FeSi75	76,1	13,6	46,4	6,5	47,3	9,2
1,0% Al	59,1	19,7	29,3	7,4	33	5,6
1,0% FeTi	7,8	1,2	7,6	0,9	6,2	1,4

Fonte: O autor

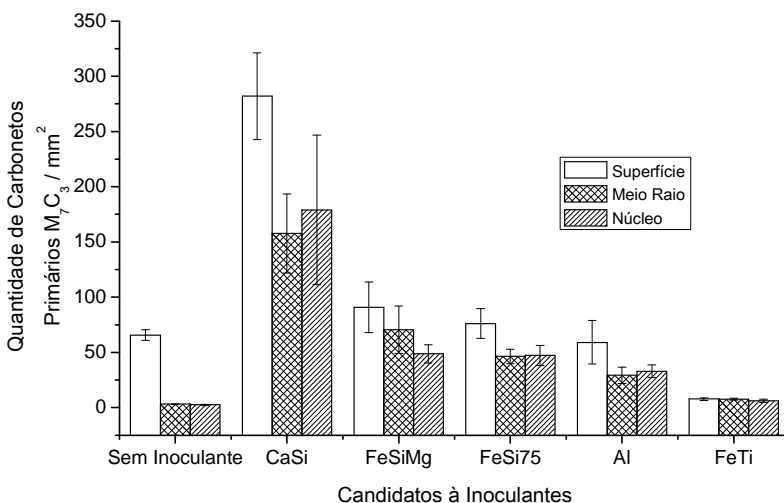
A partir dos dados da Tabela 9, foi elaborada a Figura 72, onde se evidencia que a amostra com 1,0% CaSi apresenta maior densidade planar (quantidade/mm<sup>2</sup>) de carbonetos primários M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, em relação as demais amostras sem e com os respectivos inoculantes.

Comparando-se o efeito dos inoculantes em relação à sem inoculantes constata-se:

- i) CaSi: aumentou a densidade planar dos carbonetos primários M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> das três regiões (superfície, meio raio e núcleo);

- ii) Al, FeSi75 e FeSiMg: aumentaram a densidade planar dos carbonetos primários no meio raio e no núcleo, mas não na superfície;
- iii) FeTi: não aumentou a densidade planar dos carbonetos primários em nenhuma região pois o menor teor de carbono do banho e, o consumo de parte do carbono para a formação de TiC, tornaram a liga muito próxima da eutética, portanto quase sem carbonetos primários.

Figura 72: Quantidade de carbonetos primários  $M_7C_3$  por  $mm^2$ , sem e com os inoculantes



Fonte: O autor

Uma vez que os diferentes candidatos (exceto FeTi) resultaram em fração volumétrica similar de carbonetos primários (Figura 72), o aumento da densidade planar (quantidade/área) de carbonetos possivelmente resulta do menor tamanho dos mesmos, sugerindo que o CaSi é o mais potente refinador do carboneto primário  $M_7C_3$  das ligas do sistema Fe-Cr-C.

O próximo item visa quantificar a influência dos candidatos no tamanho dos carbonetos.

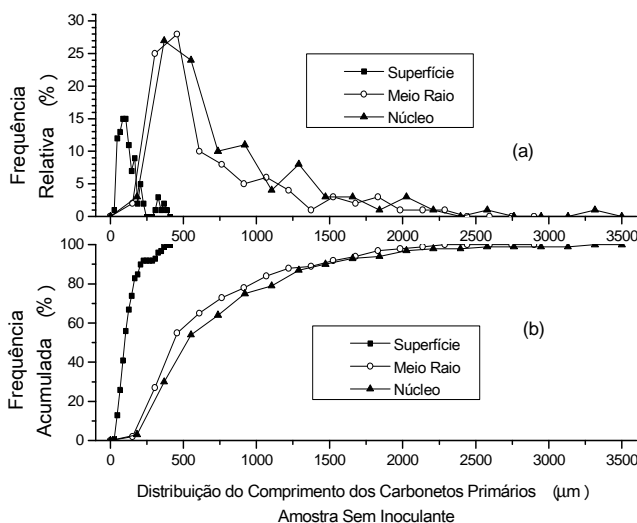
## 6.2.6 Efeito dos candidatos à inoculantes nas dimensões dos carbonetos primários

Para confirmar qual dos candidatos à inoculantes apresenta maior poder de refino, foi medido (na superfície, meio raio e no núcleo) o comprimento, a largura e determinado o fator de forma (relação comprimento/largura) dos carbonetos primários  $M_7C_3$ , das amostras sem e com os respectivos inoculantes, sendo os valores mostrados nos itens 6.2.6.1, 6.2.6.2 e no anexo 8.

### 6.2.6.1 Amostras sem inoculante

A Figura 73 apresenta os dados do anexo 8, da frequência relativa e acumulada do comprimento dos carbonetos primários  $M_7C_3$  na superfície, meio raio e núcleo das amostras sem adição de inoculante.

Figura 73: Distribuição do comprimento dos carbonetos primários  $M_7C_3$  da amostra sem inoculante.



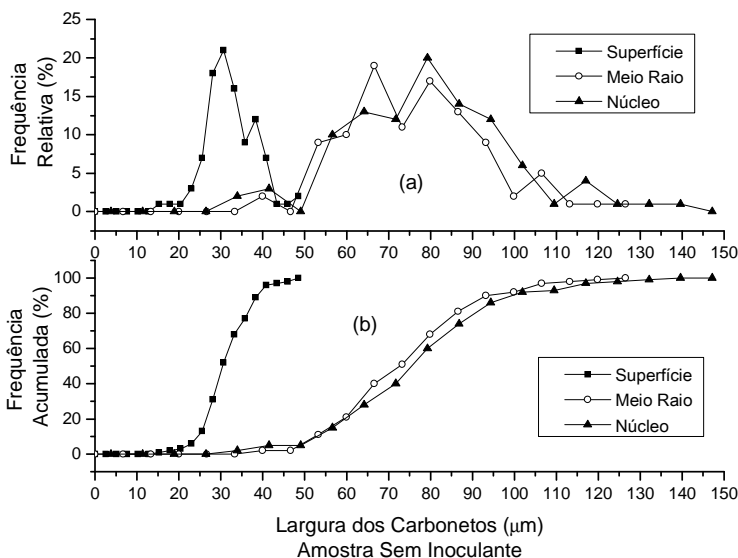
Fonte: O autor

Nota-se na Figura 73.b que, na superfície, a distribuição de comprimento dos carbonetos primários está situada mais à esquerda, indicando que o menor comprimento nesta região está associado à maior velocidade de extração de calor.

Note-se que a distribuição do comprimento dos carbonetos não é simétrica em relação ao valor de máxima frequência relativa e também não é do tipo normal.

A Figura 74 apresenta os dados do anexo 6, relativos à frequência relativa e acumulada da largura dos carbonetos na superfície, meio raio e núcleo das amostras sem adição de inoculante.

Figura 74: Distribuição da largura dos carbonetos primários  $M_7C_3$  da amostra sem inoculante



Fonte: O autor

Tal como no caso do comprimento (Figura 73), a largura dos carbonetos (Figura 74) resulta menor na superfície do que a meio raio ou no núcleo da amostra, devido a maior taxa de extração de calor na superfície.

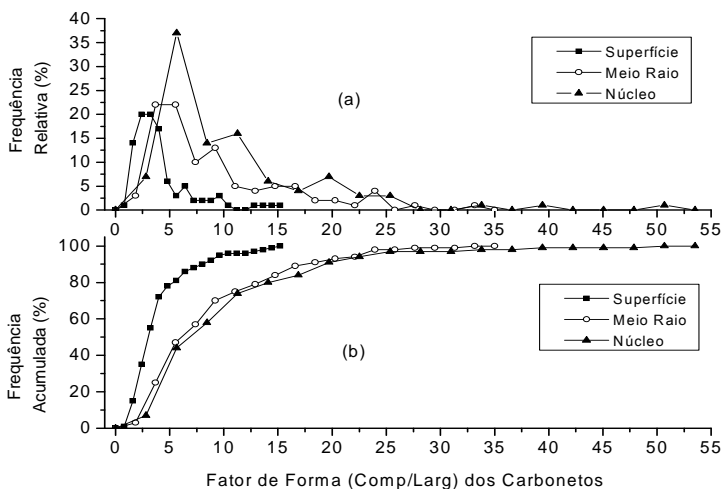
A Figura 74 apresenta os dados do anexo 6, relativos à frequência relativa e acumulada do fator de forma (relação

comprimento/largura) dos carbonetos na superfície, meio raio e núcleo da amostra sem adição de inoculante.

Fatores de forma próximos de 1 significam equiaxialidade dos carbonetos.

Na Figura 75 se constata que a região da superfície tende a apresentar carbonetos mais equiaxiais (menos alongados) do que nas demais regiões (meio raio e núcleo), conforme se havia constatado no item 6.2.3, Figura 68.a e c, sem refinador.

Figura 75: Distribuição do fator de forma dos carbonetos primários  $M_7C_3$  da amostra sem inoculante



Fonte: O autor

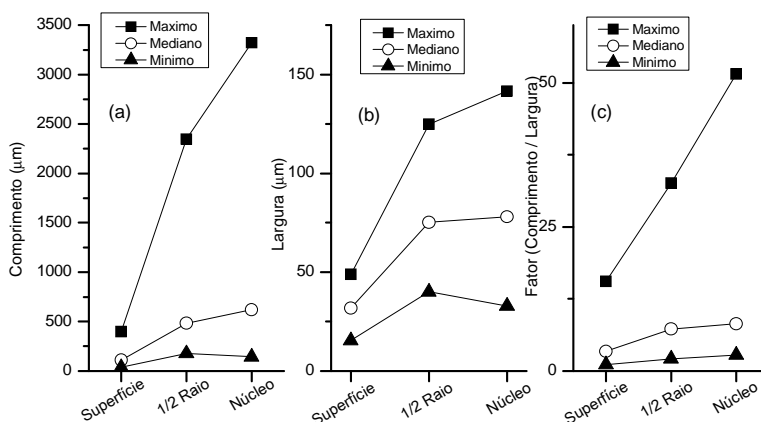
Um modo alternativo de se descrever a distribuição dos carbonetos, ilustrados nas Figuras 73 a 75, consiste no uso dos valores máximos, medianos (valor para 50% de frequência acumulada) e mínimos, tal como apresentado na Figura 76 (dados no Anexo 8).

Os valores mínimos, medianos e máximos do comprimento (Figura 76.a), da largura (Figura 76.b) e do fator de forma dos carbonetos primários (Figura 76.c) tendem a aumentar da região da superfície para o núcleo da amostra, refletindo o efeito da taxa de extração de calor

Todavia, o aumento do comprimento e da largura (da superfície para o núcleo) não é proporcional. O comprimento máximo dos

carbonetos aumenta significativamente no núcleo, possivelmente resultante da menor taxa de nucleação e maior tempo para o crescimento no núcleo em relação às demais regiões.

Figura 76: Valores máximo, mediano e mínimo dos carbonetos primários  $M_7C_3$ , da amostra sem inoculação. a) Comprimento; b) largura; c) Fator de Forma.



Fonte: O autor

Considerando (Figura 73) que a distribuição não é simétrica em relação ao pico, o valor mediano não se situa na média entre o valor máximo e mínimo conforme ilustrado na Figura 76.

Assim, nas análises que seguem, utilizaram-se apenas dos valores medianos por serem mais representativos da distribuição de comprimento e largura, pois se baseiam em levantamento estatístico de 100 medidas experimentais, enquanto os valores máximos e mínimos representam o resultado de uma única medida dentre as 100 medidas realizadas para uma dada condição experimental.

#### 6.2.6.2 Amostras com inoculantes

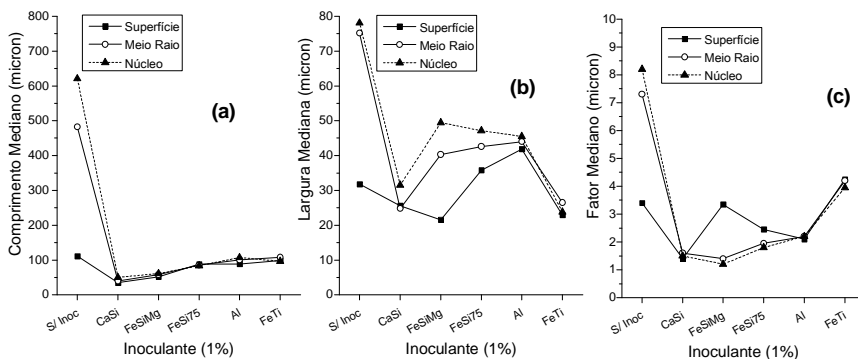
A Figura 77 mostra os valores medianos do comprimento, largura e fator de forma dos carbonetos primários  $M_7C_3$ , obtidos a partir

dos dados do anexo 6, relativos a adições, no molde, de 1,0 % de cada candidato à inoculante.

Na Figura 77, os valores medianos do comprimento, largura e fator de forma indicam que:

- i) Tanto no núcleo quanto a meio raio, todos os inoculantes resultaram em menores valores medianos de comprimento (Figura 77.a), largura (Figura 77.b) e fator de forma (Figura 77.c) dos carbonetos primários  $M_7C_3$ , quando comparados a amostra sem inoculante;
- ii) Na região da superfície, o CaSi foi o que oportunizou menor comprimento mediano (Figura 77.a) e, largura mediana (Figura 77.b) semelhante ao FeSiMg e ao FeTi e menor fator de forma mediano (Figura 77.c) dos carbonetos primários, além da maior densidade planar de carbonetos primários (Figura 72), razão pela qual evidenciou ser o melhor inoculante dentre os inoculantes selecionados.

Figura 77: Valores medianos do comprimento, largura e fator de forma dos carbonetos primários  $M_7C_3$ , das amostras sem e com adições no molde de 1,0% dos candidatos à inoculantes.



Fonte: O autor

Anteriormente, na Figura 65, o critério de desajuste planar indicou que o composto CaSi apresenta, em relação aos demais inoculantes (exceto FeTi), o maior número de planos com desajustes planares menores que 6% (4 planos) e 12% (11 planos), sugerindo que o CaSi teria maior potencial de atuar como refinador.



Os resultados da Figura 77 confirmam que o CaSi apresenta maior efeito de refino, o que implica em dois aspectos:

É possível realizar uma seleção racional de candidatos à inoculantes utilizando-se do critério de desajuste planar.

É provável que o mecanismo de refino dos carbonetos primários, pela adição de CaSi, ocorra pelo fato, deste aportar substratos para nucleação. Em outros termos, o CaSi atuaria no mecanismo de nucleação, restando averiguar se há confirmação da formação de substratos aos carbonetos ou se também o refino decorre da ação do CaSi em retardar o mecanismo de crescimento, conforme abordado no próximo item.

### 6.3. INVESTIGAÇÃO DOS MECANISMOS DE REFINO

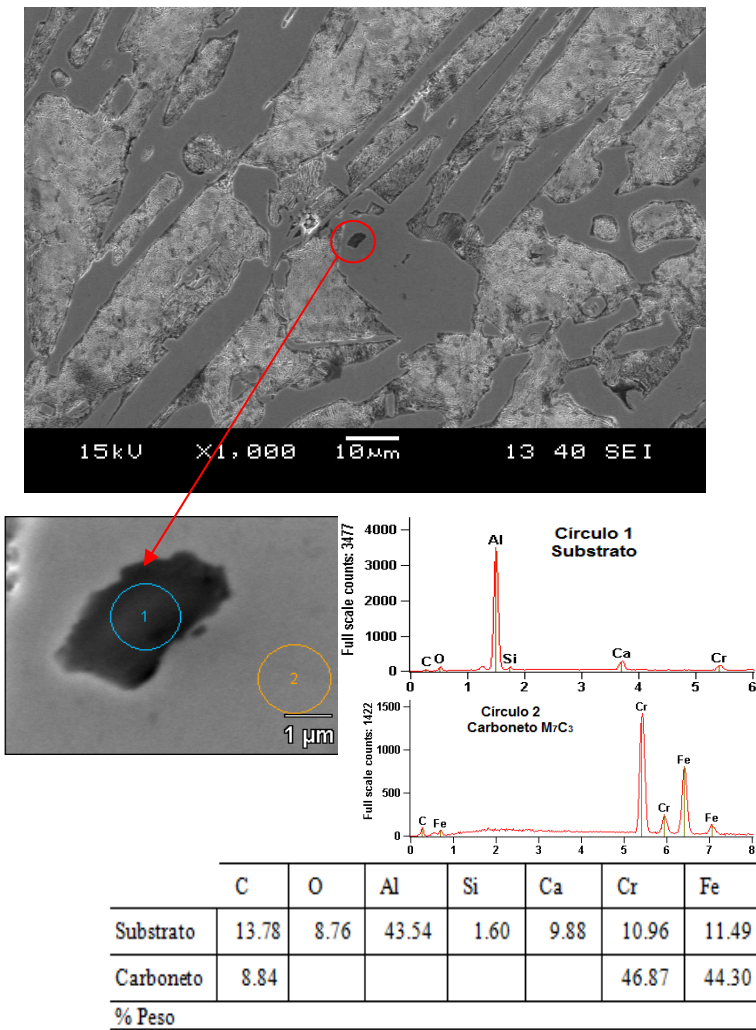
Na revisão bibliográfica foi visto que um inoculante pode refinar mediante influência na nucleação dos embriões (fornecendo substratos compatíveis para reduzir o tamanho e aumentar o número de embriões) ou no crescimento dos embriões (gerando segregações de soluto na interface líquido-sólido que retardem o crescimento dos núcleos estáveis).

Realizaram-se microanálises visando identificar qual dos mecanismos atua quando da adição de CaSi, resultando nos aspectos abaixo descritos.

#### 6.3.1 Efeito do CaSi como nucleante.

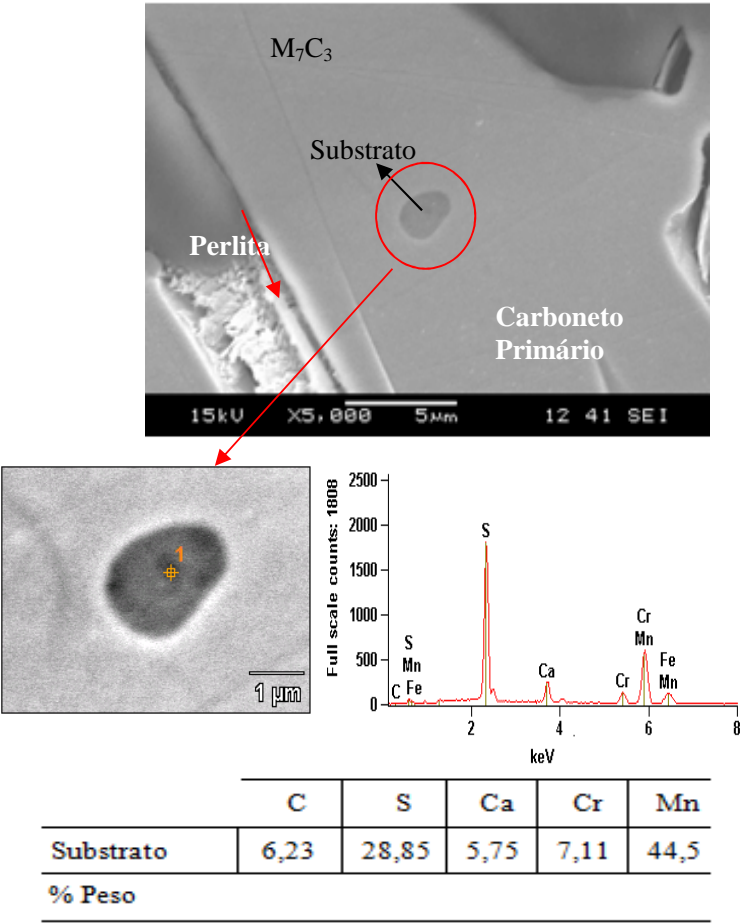
A Figura 78 e 79 mostram o aspecto geral da microestrutura de duas amostras com CaSi, onde é possível observar os carbonetos primários  $M_7C_3$  e o eutético (formado por carboneto  $M_7C_3$  e perlita), e presença de substratos no interior dos carbonetos primários, nos quais, foram realizadas microanálises química por microsonda EDS, sendo os resultados mostrados junto as respectivas figuras.

Figura 78: Microestrutura da amostra 1 com CaSi.



Fonte: O autor

Figura 79: Microestrutura da amostra 2 com CaSi.



Fonte: O autor

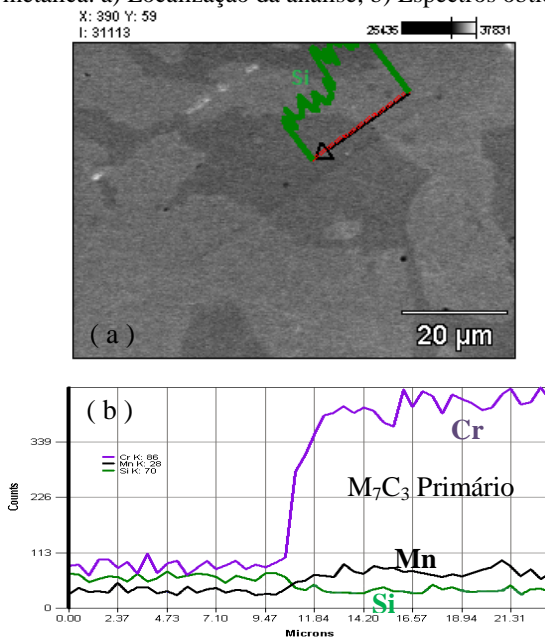
Os substratos encontrados (Figura 78 e 79) no interior dos carbonetos primários  $M_7C_3$ , são constituídos de O, Al, Si e Ca, (Figura 78 e 79) proveniente do CaSi, e de S e Mn (Figura 79) do metal, indicando que CaSi atua no mecanismo de nucleação por fornecer substratos aos carbonetos.

Resta averiguar se tais elementos do CaSi também atua no mecanismo de crescimento, conforme item a seguir.

### 6.3.2 Efeito do CaSi como soluto.

Mediu-se a distribuição de alguns elementos ao longo da fase metálica e do carboneto primário  $M_7C_3$  resultando na Figura 80, onde se constata que o Si apresenta segregação, concentrando-se dentro da fase metálica.

Figura 8140: Perfil de composição química entre carboneto primário e fase metálica. a) Localização da análise; b) Espectros obtidos.



Fonte: O autor

Todavia, também é possível observar na Figura 80.b que a distribuição do Si (linha verde) na fase metálica, apresenta-se praticamente homogênea, não tendo sido constatado qualquer pico de concentração na interface carboneto primário com a fase metálica.

Caso o CaSi atuasse no sentido de restringir o crescimento, seria esperado que houvesse um pico de concentração (de Si ou de Ca) na interface carboneto - fase metálica.

Não se tendo constatado picos de concentração de Si na interface, infere-se que não é o Si que estaria eventualmente retardando o crescimento dos núcleos e causando refino.

Não se realizou análise do perfil de Ca e, portanto, nada se pode inferir sobre sua ação.

Seriam necessárias análises mais detalhadas visando tipificar se a restrição ao crescimento opera (ou não) quando da adição de CaSi.

#### 6.4. INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO.

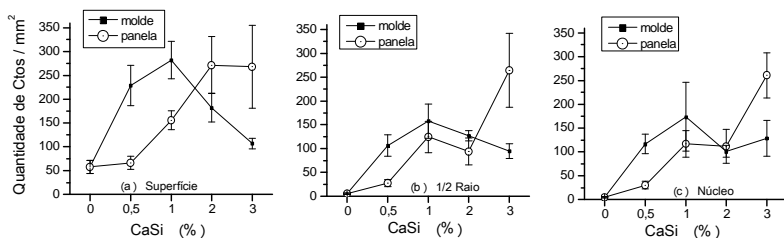
Neste capítulo é apresentado a influência das variáveis de processo (quantidade e técnica de adição, tamanho da partícula de CaSi e tempo de vazamento após inoculação) para maximizar a eficácia da adição de CaSi nas ligas de ferro fundido branco de alto cromo hipereutéticas, selecionado no item 6.2, como sendo o melhor dos inoculantes para se obter carbonetos primários  $M_7C_3$  mais refinados e arredondados.

##### 6.4.1 Influência da quantidade e técnica de adição na densidade planar de carbonetos primários $M_7C_3$ .

O efeito da técnica de adição (molde e panela) bem como da quantidade de CaSi adicionado na densidade planar de carbonetos primários (Quantidade/ $mm^2$ ), é mostrado no anexo 9 e na Figura 82, medidos na superfície, meio raio e núcleo das amostras.

Na Figura 81, se constata que até 1,0% CaSi adicionado no molde, a quantidade de carbonetos primários  $M_7C_3$  por  $mm^2$  é maior do que as adições de mesma quantidade na panela de transferência, para as três regiões de análise (superfície, meio raio e núcleo) das amostras.

Figura 81: Densidade planar dos carbonetos primários  $M_7C_3$  em função da técnica e da quantidade de CaSi adicionada.



Fonte: O autor

Nas adições de 2,0 e 3,0% CaSi feitas no molde, a quantidade de carbonetos primários  $M_7C_3$  por  $mm^2$  é menor do que a obtida com as mesmas adições feitas na panela. Tal fato resultou da dissolução incompleta das partículas de CaSi no molde, quando das adições de 2,0 e 3,0% CaSi. Assim, conforme mostra a Figura 81, constata-se dois resultados relevantes:

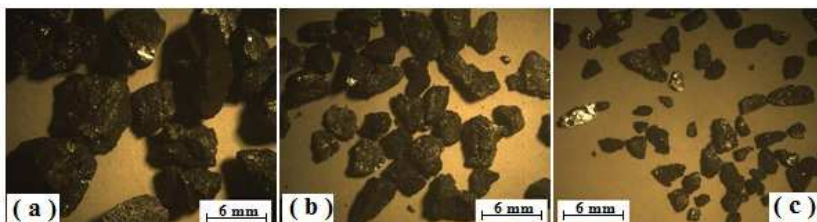
- i) A técnica de adição no molde tende a ser mais eficaz (uso de menor quantidade de inoculante para o mesmo grau de refino) do que na panela, mas exige correto dimensionamento da câmara de reação para evitar dissolução incompleta de inoculante;
- ii) Considerando-se a região da superfície da amostra (Figura 81.a), a adição de 2,0% CaSi na panela oportuniza mesma densidade planar máxima de carbonetos primários  $M_7C_3$  que adição de 1,0% CaSi no molde.

#### 6.4.2 Influência da granulometria e da técnica de adição.

Para determinar a influência da granulometria do CaSi no refino dos carbonetos primários  $M_7C_3$ , foi realizado a moagem de CaSi e classificado por peneiramento em 3 tamanhos granulométricos, resultando nas seguintes faixas granulométricas (dados anexo 10), ilustradas na Figura 82 e Figura 83:

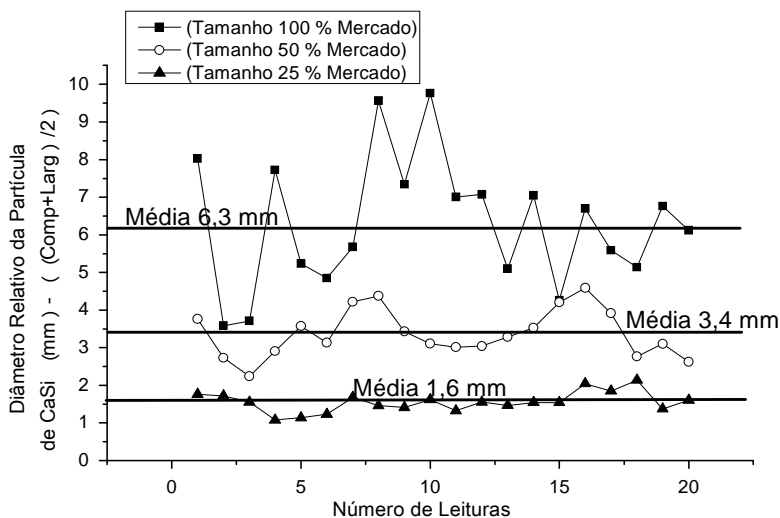
- i) Granulometria original: diâmetro médio de 6,3 mm (Figura 82.a).
- ii) Granulometria de 50 a 55% da original : diâmetro médio de 3,4 mm (Figura 82.b).
- iii) Granulometria de 20 a 25% da original: diâmetro médio de 1,6 mm (Figura 82.c).

Figura 82: Variação do tamanho das partículas de CaSi.



Fonte: O autor

Figura 83: Diâmetro médio da partícula de CaSi para as três faixas utilizadas nos experimentos.

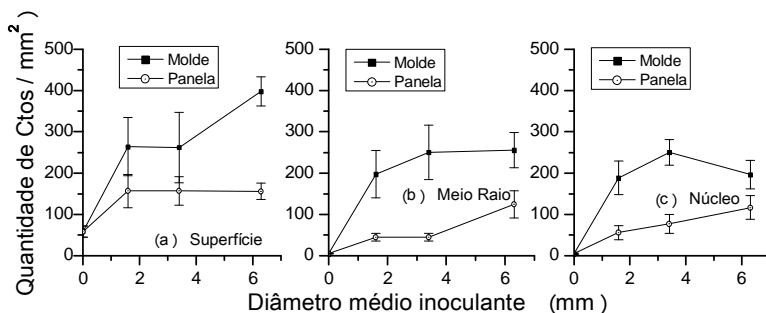


Fonte: O autor

A Figura 84 mostra os resultados (anexo 11) da influência da granulometria das partículas de CaSi na quantidade de carbonetos primários  $M_7C_3$  por  $mm^2$  medidos na superfície (Figura 84.a), meio raio (Figura 84.b) e no núcleo (Figura 84.c) das amostras, quando adicionados tanto na panela como no molde. O valor de diâmetro médio igual a zero significa que não foi feita adição de inoculante.

Na Figura 84 novamente se constata que a adição de 1,0% CaSi no molde é mais eficaz que na panela para todas as faixas granulométricas testadas.

Figura 154: Efeito da granulometria de CaSi e técnica de adição (1% CaSi) na quantidade de carbonetos primários  $M_7C_3$  por  $mm^2$ .



Fonte: O autor

Também se constata que há uma tendência de aumento da quantidade de carbonetos (portanto, redução do tamanho) com o aumento do tamanho do inoculante (1% CaSi).

Não se dispõe de explicação para tal tendência, uma vez que o aumento do tamanho do inoculante resulta em menor quantidade de partículas de inoculante adicionadas ao banho (para adições constantes de 1,0% de CaSi). Esta menor quantidade de partículas adicionadas deveria resultar em menor número de núcleos e maior tamanho final de carbonetos, a exemplo do ilustrado nas Figuras 20 e 21 do item 2.3.2.3.

É possível que a moagem do inoculante resulte em maior oxidação do mesmo, tornando-o menos eficaz, mas tal hipótese demanda maiores estudos.

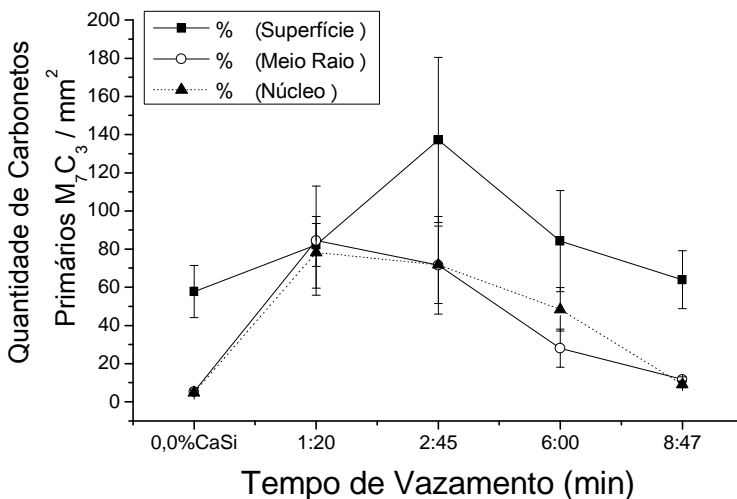


### 6.4.3 Influência do tempo de vazamento após inoculação.

Para determinar o efeito do tempo de vazamento no refino dos carbonetos primários  $M_7C_3$ , foi inoculado o metal líquido dentro do forno com 1,0% CaSi, com tamanho granulométrico de mercado, sendo os tempos de vazamento medidos de 1:20, 2:45, 6:00 e 8:47 minutos, com temperatura de vazamento do metal líquido entre 1400 a 1420°C. Para evitar a perda de temperatura, na transferência do metal líquido do forno para o molde, foi vazado direto do forno para o molde.

A Figura 85 mostra a quantidade de carbonetos primários  $M_7C_3$  por  $mm^2$ , os quais, foram medidos na superfície, meio raio e no núcleo das amostras sem CaSi e após adição 1,0% CaSi (no metal líquido dentro do forno) vazados nos tempo de 1:20, 2:45, 6:00 e 8:47 minutos (valores no anexo 12).

Figura 85: Quantidade de carbonetos primários  $M_7C_3$  por  $mm^2$  nas amostras com variação do tempo de vazamento.



Fonte: O autor

A Figura 85 ilustra que há um intervalo de tempo (entre 1:20 a 6 min) que há maximização da densidade de carbonetos primários na região da superfície da amostra. Entretanto, nas regiões de meio raio e no núcleo a máxima densidade de carbonetos primários encontram-se

no tempo de 1:20 minutos. Isto mostra que, quanto mais rápido se vazar após inoculação, mais refinada será a microestrutura.

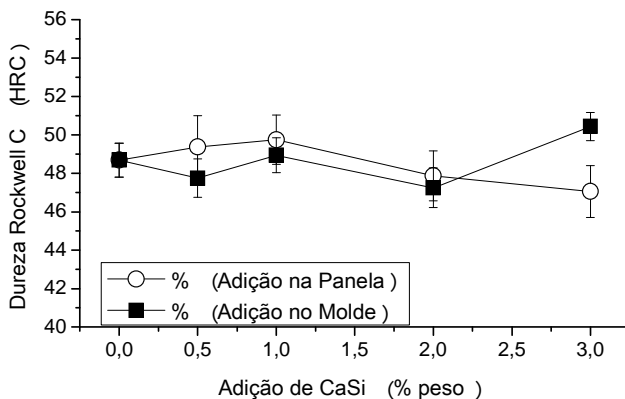
## 6.5. INFLUÊNCIA DO REFINO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS.

Este capítulo apresenta sobre o efeito do refino dos carbonetos primários na dureza e resistência ao desgaste abrasivo em amostras sem e com adição de CaSi.

### 6.5.1 Resultado do teste de dureza.

A Figura 86 (valores no anexo 13) mostra os resultados de dureza Rockwell C, das amostras com variação da quantidade de CaSi (até 3,0% CaSi), adicionados na panela e no molde, com tamanho granulométrico 100% de mercado e com tempo de vazamento imediato, sendo o estado das amostra bruta de fundição.

Figura 86: Dureza Rockwell C com variação do teor de CaSi.

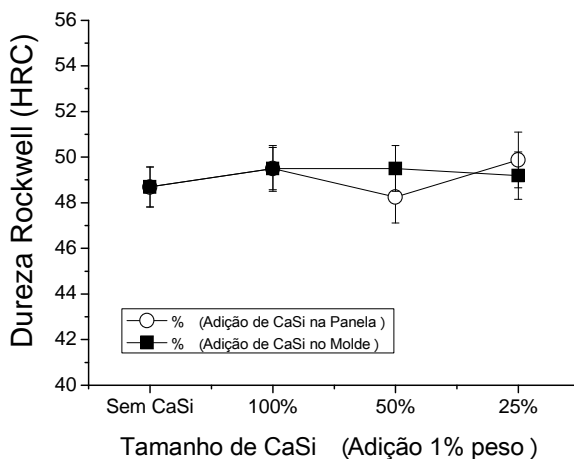


Fonte: O autor

Observando a Figura 86, verifica-se que praticamente não ocorreu variações significativas nos valores de dureza, nas amostras inoculadas na panela como no molde, com variação da quantidade de CaSi adicionados.

A Figura 87 mostra os valores de dureza Rockwell C, das amostras com 1,0% CaSi, adicionado na panela e no molde, com variação do tamanho granulométrico 100, 50 e 25% de mercado (conforme item 6.4.2) com tempo de vazamento imediato, sendo que as amostra se encontram no estado bruto de fundição.

Figura 87: Dureza Rockwell C com variação do tamanho da partícula CaSi.



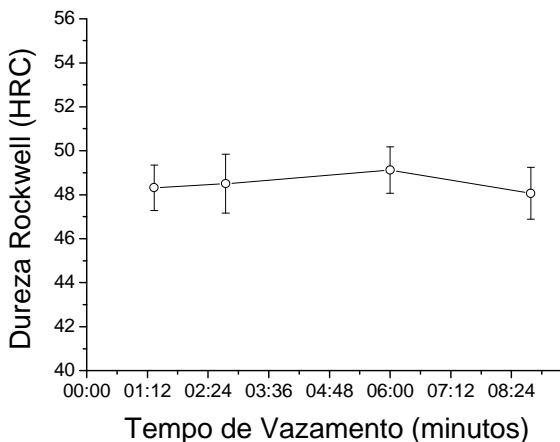
Fonte: O autor

Observando a Figura 87, também não ocorreu variação significativa nos valores de dureza, nas amostras inoculadas na panela como no molde, com variação do tamanho granulométrico das partículas de CaSi, indicando que o tamanho dos carbonetos não altera a dureza do material.

A Figura 88, mostra os valores de dureza Rockwell C, das amostras com 1,0% CaSi, adicionado no forno, com tamanho granulométrico de mercado e com variação do tempo de vazamento, sendo que as amostra se encontram no estado bruto de fundição.

Observando a Figura 88, verifica-se que também não ocorreu variação significativa nos valores de dureza, nas amostras inoculadas no forno, com variação do tempo de vazamento.

Figura 88: Efeito do tempo de vazamento na dureza Rockwell C.



Fonte: O autor

Em resumo não se percebeu variações significativas na dureza (faixa de 47,1 a 50,4 HRC) das amostras no estado bruto de fundição sem e com adição de CaSi, mesmo com variação da quantidade e técnica de adição e tempo de vazamento após inoculação.

### 6.5.2 Resultado do teste de desgaste abrasivo.

Os testes de desgaste foram realizados em equipamentos similares (areia seca sobre roda de borracha), mas em distintas instituições, o que não permite comparar resultados, devido diferenças metodológicas entre as instituições. Todavia os resultados em uma mesma instituição são comparáveis devido ao uso do mesmo procedimento de ensaio nas distintas amostras.

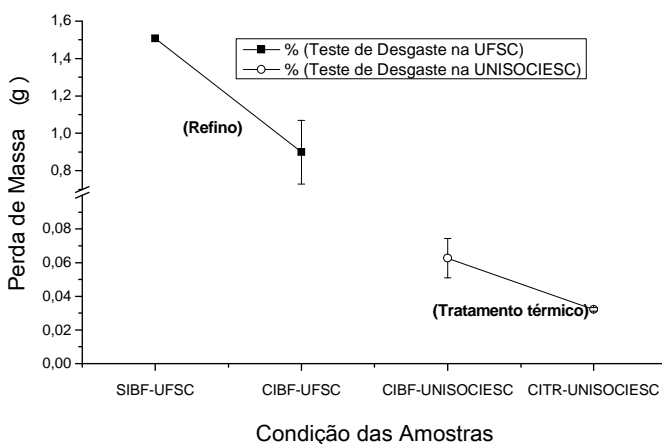
Na Figura 89 (elaborada a partir dos dados do anexo 14) são mostrados os resultados do desgaste abrasivo (perda de massa), das amostras testadas nas seguintes condições:

- i) SIBF-UFSC - Amostra sem adição de inoculante, no estado bruto de fundição, testadas no laboratório da UFSC.
- ii) CIBF-UFSC - Amostra com adição de inoculante (1,0% CaSi), no estado bruto de fundição, testadas no laboratório da UFSC.
- iii) CIBF-UNISOCIESC - Amostra com adição de inoculante (1,0% CaSi), no estado bruto de fundição, testadas no laboratório da UNISOCIESC.
- iv) CITR-UNISOCIESC - Amostra com adição de inoculante (1,0% CaSi), no estado temperado e revenido, testadas no laboratório da UNISOCIESC (TRCI- UNISOCIESC).

A Figura 89, mostra que amostra não inoculada (SIBF-UFSC) apresenta 51% de perda de massa em relação a amostra com a adição de 1,0% CaSi (CIBF-UFSC), portanto, maior resistência ao desgaste abrasivo em relação a amostra sem inoculação, sendo que, ambas na condição bruta de fundição.

Tal resultado confirma a expectativa de que o refino dos carbonetos primários resulta em aumento da resistência ao desgaste.

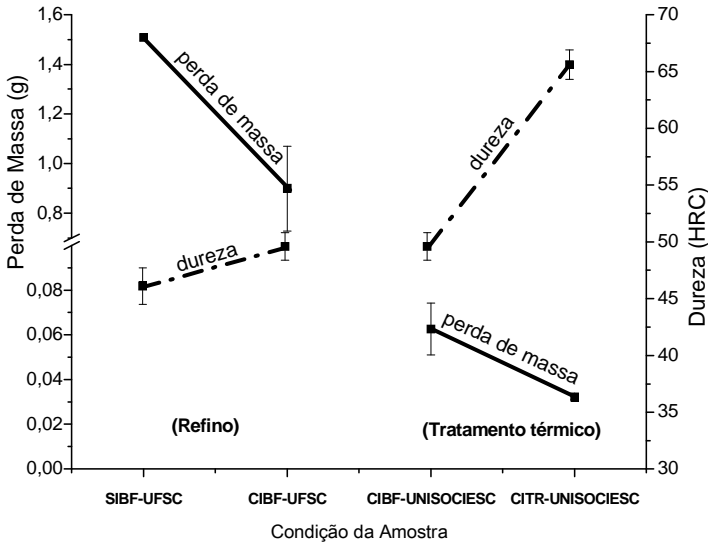
Figura 8916: Desgaste abrasivo



Fonte: O autor

Nova redução da perda de massa (41%), portanto aumento de resistência ao desgaste, pode ser obtida mediante alteração da matriz, de bruta de fundição para temperada e revenida (CIBF-UNISOCIESC e CITR-UNISOCIESC), conforme Figuras 89 e 90 (dados no anexo 15).

Figura 90: Correlação entre dureza e desgaste abrasivo



Fonte: O autor

Na Figura 90 se constata que o refino dos carbonetos (uso de inoculantes) e o tratamento térmico (tempera mais revenido) produzem reduções similares de perda de massa (aumento da resistência ao desgaste), embora o refino dos carbonetos resulte pequena variação na dureza em relação ao efeito promovido pelo tratamento térmico, aumentando significativamente a dureza.

## 7. CONCLUSÕES

Com base nos experimentos desenvolvidos, foi possível concluir que:

### **a) Quanto aos critérios de seleção de inoculantes:**

a.1) Não foi possível empregar o critério de fator de restrição ao crescimento, devido a indisponibilidade de diagramas necessários para tais cálculos.

a.2) Foi possível empregar o critério de desajuste planar, resultando numa pré seleção de cinco candidatos (FeSi75, Al, CaSi, FeSiMg e FeTi), onde o FeTi e o CaSi indicaram serem os candidatos mais promissores.

a.3) Todos os cinco candidatos selecionados pelo critério de desajuste planar apresentaram refino dos carbonetos primários, indicando a efetividade do uso de tal critério para ferros fundidos brancos de alto cromo hipereutéticos.

### **b) Quanto os resultados preliminares relativos ao refino dos candidatos:**

b.1) Constatou-se que o FeTi não atua propriamente como um refinador, atuando no sentido de deslocar a liga hipereutética para eutética devido ao consumo de C pelo Ti devido formação de TiC.

b.2) Constatou-se que o CaSi foi o candidato de maior eficiência de refino (adições de 1%), resultando em redução do comprimento máximo dos carbonetos primários de 3300 µm para 300 µm (10 vezes) na região da periferia de amostras cilíndricas de 50 mm de diâmetro.

b.3) Constatou-se que o CaSi, além de diminuir o tamanho, altera a morfologia do carboneto primário, reduzindo o fator de forma (relação comprimento/largura) e portanto tornando os carbonetos mais equiaxiais.

**c) Quanto ao mecanismo de refino pelo CaSi:**

c.1) Ligas refinadas com CaSi apresentaram carbonetos primários contendo, no núcleo, compostos a base de O, Al, S e Ca, elementos presentes no CaSi, indicando que o mecanismo de refino seria por propiciar substratos favoráveis à nucleação.

c.2) Não se constatou empilhamento de soluto (Si) na interface matriz-carboneto primário, mas são necessários mais experimentos visando averiguar se Ca (do CaSi) atua na restrição ao crescimento dos carbonetos.

**d) Quanto as variáveis de processo de adição de inoculante (CaSi):**

d.1) Constatou-se que adições na panela até 2% CaSi maximizam o efeito de refino nos carbonetos da periferia da amostra.

d.2) Adições de CaSi no molde são mais eficazes que na panela de vazamento.

d.3) Uso de granulometrias de CaSi abaixo daquelas fornecidas pelo mercado não aumentam a eficácia de inoculação.

d.4) Há perda de eficiência de inoculação quando o tempo decorrido entre a adição de CaSi e o momento de vazamento é superior a 6 minutos.

**e) Quanto ao efeito do refino na dureza e resistência ao desgaste:**

e.1) O refino dos carbonetos primários não resulta em alteração significativa da dureza do material.

e.2) O refino dos carbonetos primários aumenta a resistência ao desgaste abrasivo.



## 8. SUGESTÕES

Elaborar estudos mais detalhados com uso de microscopia de transmissão tanto no núcleo dos carbonetos quanto na interface substratos e carboneto, nas amostras inoculadas com CaSi, para caracterizar melhor o mecanismo de refino.

Desenvolver novos inoculantes a partir das técnicas de desajuste planar e do fator de restrição ao crescimento, que possam ser mais eficientes que o CaSi no refino e arredondamento dos carbonetos primários e eutéticos do sistema Fe-Cr-C.

Caracterizar mais detalhadamente o efeito do refino de carbonetos primários na resistência ao desgaste abrasivo e na tenacidade para determinar os benefícios do refino sobre o aumento de desempenho da liga.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASENSIO, J. PERO-SANZ, J.A. VERDEJA, J.I., Microstructure selection criteria for cast irons with more than 10 wt% chromium for wear applications. **Materials Characterization** 49, p 83 – 93, Spain, 2003.

ATAMERT, S., BHADESHIA, H. K. D. H. Stability, wear resistance and microstructure of Fe-Cr-C and Fe-Cr-Si-C hardfacing alloys. **Proceedings of Heat Treatment** 87, Institute of Metals, London, p. 39 – 43, July 1988.

BADILLO, A.; BECKERMAN, C. Phase-field simulation of the columnar-to-equiaxed transition in alloy solidification. **Acta Materialia**, 54, p 2015–2026 (2006)

BERNS, H. Comparison of wear resistant MMC and white cast iron. **Wear**, v. 254 p. 47–54, 2003.

BCIRA BROADSHEET 58, **Production of low-chromium nickel-chromium martensitic White cast iron**, 1972.

BOWKER, M., STONE, P., SMITH, R., FOURRE, E., ISHII, M., LEEUW, N. H. The surface structure of BaO on pt (111) : (2x2) – reconstructed BaO (111). Elsevier. **Surface Science**. V. 600, p. 1973-1981, 2006.

BRAMFITT, B. L. The Effect of Carbide and Nitride Additions on the Heterogeneous Nucleation Behavior of Liquid Iron. **Metallurgical Transactions**. v. 1, p.1987 – 1995, 1970.

BUYTOZ, S. Microstructural Properties of  $M_7C_3$  Eutectic Carbides in a Fe–Cr–C Alloy. **Materials Letters**. v. 60, p. 605–608, 2006.

CAMPBELL, J. **The New Metallurgy of Cast Metals – Castings**. 2ª Ed. Editora Elsevier Science Ltda. Oxford, UK. 2003.

CANTOR, B e O'Reilly, K. Solidification and Casting. Editora Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia. Oxford. UK, p 415, 2003.

CARMO, D. J. e DIAS J. F. **Aplicação da dilatométrica na otimização de processo de obtenção de ferros fundidos brancos ao cromo.** Congresso de Fundição, SP, set.1997.

CARPENTER, S.D. ; CARPENTER, D. ; PEARCE J.T.H. XRD and electron microscope study of a heat treated 26.6% chromium white iron microstructure. **Materials Chemistry and Physics.** v.101, p. 49–55, 2007.

CHALMERS, B. **Principles of Solidification.** 2 Edição, Editora John Wiley e Sons, Inc. New York, US. 1964. 319p.

CHRISTIAN, J.W. **The Theory of Transformations in Metals and Alloys.** Second Edition. Oxford, Pergamon Press, 1975.

CHUNG, R.J. ; TANG, X., LI, D.Y. ; HINCKLEY, B. ; DOLMAN, K. Effects of Titanium Addition on Microstructure and Wear Resistance of Hypereutectic High Chromium Cast Iron Fe–25wt.%Cr–4wt.%C. Editora **Elsevier Science, Wear**, v. 267, p. 356–361, 2009.

CORONADO, J.J. Effect of (Fe,Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> Carbide Orientation on Abrasion Wear Resistance and Fracture Toughness. Editora **Elsevier Science, Wear**, 2010.

DAVIES, G. J. **Solidification and Casting.** Applied Science, 1973. 205 pp.

DOGAN, O. N. Columnar to equiaxed transition in high Cr white iron castings. **Scripta Materialia**, v. 35, N<sup>o</sup>. 2, p. 163-168, 1996.

DOGAN, O. N. **Effect of Chemical Composition and Superheat on Macrostructure of High Cr White Iron Castings**. International Conference Abrasion. August 14 – 17, São Paulo, Brazil, 2005.

DOGAN, O. N. e HAWK, J. A., Effect of retained austenite on abrasion resistance of high-Cr white cast irons. **AFS Transactions**, v 105, 1997.

DURMAN, R.W. e ELWEL, D.W.J., Morphology of eutectic carbides in high chromium White Irons. **The British Foundryman**, aug/sept, 1985.

EASTON, M. ; STJOHN, D. Grain Refinement of Aluminum Alloys: Part I. The Nucleant and Solute Paradigms - A Review of the Literature. **Metallurgical and Materials Transactions**. v 30A, 1613 – 1623, june 1999.

EASTON, M.; STJOHN, D. Grain Refinement of Aluminum Alloys: Part II. Confirmation of, and a Mechanism for, the Solute Paradigm. **Metallurgical and Materials Transactions**. v 30A, 1625 – 1633, june 1999.

FILHO, M. P. C.; DAVIES, G. J. **Solidificação e Fundição de Metais e suas Ligas**. Editora da Universidade de São Paulo, 195p. 1978.

FU, H.; WU, X.; LI, X.; XING, J.; LEI, Y.; ZHI, X. Effect of TiC Particle Additions on Structure and Properties of Hypereutectic High Chromium Cast Iron

GARCIA, Amauri. **Solidificação: Fundamentos e Aplicações**. 2ª Edição, Editora UNICAMP, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007. 391p.

GREER, A. L ; BUNN, A. M. ; TRONCHEI A. ; EVANS, P. V ; BRISTOW, D. J. Modelling of Inoculation of Metallic Melts: Application to Grain Refinement of Aluminium by Al – Ti – B. **Acta Materialia**, v48, pg 2823 - 2835, 2000.

GREER, A. L. Grain refinement of alloys by inoculation of melts. **Philosophical Transactions Royal Society London A.** 361, p 479-495, 2003.

GUBERNAT, A. Pressureless sintering of single-phase tantalum carbide and niobium carbide. SciVerse. Editora Elsevier Science Ltda. **Journal of the European Ceramic Society**, v.33, p. 2391-2398, 2013

CAHN, R. W. ; HAASEN, P. **Physical Metallurgy.** , Amsterdam, The Netherlands, v. 1, p.1042, 1996.

GUNDLACH, R. B., **High-alloy White Irons.** Metals Handbook Ninth Edition, Vol 15,1988.

GÜNTHER, R. ; HARTIG, CH. ; BORMANN, R. Grain Refinement of AZ31 by (SiC)P: Theoretical Calculation and Experiment. **Acta Materialia**, v.54, p.5591 – 5597, 2006.

HAO, F., LI, D., DAN, T., REN, X., LIAO, B., YANG, Q. Effect of rare earth oxides on the morphology of carbides in hardfacing metal of high chromium cast iron. **JOURNAL OF RARE EARTHS**, v. 29, N<sup>o</sup>. 2, p.168, Feb. 2011.

JACUINDE, A. B.; RAINFORTH, W.M. The wear behaviour of high-chromium white cast irons as a function of silicon and Mischmetal content. **Wear.** 250, p. 449–461, 2001.

JACUINDE, A. B.; RAINFORTH, W.M.; MEJÍA, I. The Role of Silicon in the Solidification of High-Cr Cast Irons. **The Minerals, Metals e Materials Society.** Vol. 44A, p. 856 - 872. February, 2013.

LAIRD II, G., Microstructures of Ni-Hard I, Ni-Hard IV and High-Cr White Cast Irons. **AFS Transactions**, Vol. 99, 1991.

LAIRD, G. ; GUNDLACH, R. ; RÖHRIG, K. ; Abrasion – Resistant Cast Iron Handbook. **American Foundry Society.** 2000.

LAIRD II, G., Ni Hard 4 Revisited. **AFS transactions**. v. 96, 1988.

LESKO, A. ; NAVARA, E. Microestrutural Characterization of High-Carbon Ferrochromium. **Materials Characterization**. v. 36, pg 349-356, 1996.

MARATRAY, F. **Alloyed Abrasion and Wear Resisting White Irons. Foundry Tecnology for the 80s**, BCIRA, 1979.

MATSUBARA, Y., OGI, K., MATSUDA, K. Eutectic Solidification of High Chromium Cast Iron – Eutectic Structures and Their Quantitative Analysis. **AFS Transactions**, v. 89, p. 81-72, 1981.

MATSUBARA, Y. e SASACURI, N. e SHIMIZU, K. e YU, S. e YU, K., Solidification and abrasion wear of White cast irons alloyed with 20% carbide forming elements. Elsevier, **Wear** 250, pg 502 – 510, Japan and South Korea, 2001.

MATTOS, G.B., et al., **Resistência ao desgaste de materiais fundidos usados na indústria siderúrgica**. 54º Congresso da ABM, julho 1999.

MAXWELL, I and HELLAWELL, A. A simple odel for grain refinement during solidification. **Acta Metallurgica**, v. 23, pg 229-237, February 1975.

MURTY B. S., KORI, S. A. and CHAKRABORTY, M. Grain refinement of aluminium and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying. **International Materials Reviews**. v 47, n 1, 2002.

NEWNHAM, R.E.; DE HAAN, Y.M. Refinement of the alpha Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structures. **Zeitschrift fur Kristallographie**, v. 117, 235-237, 1962.

OHASHI, T. et al.. **Effect of Oxides on Nucleation Behavior in Supercooled Iron**. Transactions ISIJ, v. 17, p. 262-270, 1977.

OHNO, Atsumi. **Solidificação dos Metais**. Tradução de Paulo da Silva Pontes e Nivaldo Lemos Cupini. Livraria Ciência e Tecnologia Editora Ltda. São Paulo, SP, 1988.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. Second Edition, Taylor e Francis Group, p.510, 2009.

POWELL, G. L. F. **Morphology of eutectic  $M_3C$  and  $M_7C_3$  in white iron castings**. Metals Fórum, Vol. 3, Nº1, 1980.

QU, Y. ; XING, J. ; ZHI, X. ; PENG, J. FU, H. Effect of cerium on the as-cast microstructure of a hypereutectic high chromium cast iron. **Materials Letters** 62, p 3024–3027, 2008.

QUESTED, T.E. and GREER A.L. Grain refinement of Al alloys: Mechanisms determining as-cast grain size in directional solidification. **Acta Materialia**, v.53, p 4643–4653, 2005. RIPOSAN, I., CHISAMERA, M., STAN, S., SKAKAND, T. A New Approach to Graphite Nucleation Mechanism in Gray Irons. **American Foundry Society**. 2005.

SHTANSKY, D.V., NAKAI, K., OHMORI, Y. Crystallography and Interface Boundary Structure of Pearlite with  $M_7C_3$  Carbide Lamellae. **Acta Materialia**. v.47, Nº4, p 1105-1115, 1999.

SCHÖN, C.G., SINÁTORA, A. Simulation of Solidification Paths in High Chromium White Cast Irons for Wear Applications. Elsevier Science Ltd, v. 22, Nº4, p. 437-448, 1998.

SEETHARAMAN, S.E ; CRAMB, A.W. **Inclusion Optimization for Next Generation Steel Products**. Pittsburgh: Carnegie Mellon University – Department of Materials Science and Engineering, 2006.

SERANTONI, Claudia Regina. **Nucleação e Crescimento do Eutético Austenita / VC em Ligas do Sistema Fe-V-C**. Tese (Doutorado em

Engenharia dos Materiais) - Universidade de São Paulo (doutorado em), São Paulo, SP, 207 f., 2009.

SINÁTORA, A e ALBERTIN, E., **Considerações técnicas e econômicas sobre a fabricação e utilização de bolas de moinho fundidas**. II Seminário Sobre Materiais Resistente ao desgaste, Uberlândia, MG, dez. 1991.

SINÁTORA, A., FILHO, F. A., GOLDENSTEIN, H., FUOCO, R., ALBERTIN, E., MEI, P.R. Microestrutura dos ferros fundidos brancos de alto cromo. **Máquinas e Metais**, abril 1987.

SHEN J., ZHOU Q.D. Solidification Behaviour of Boron-Bearing High-Chromium Cast Iron and the Modification Mechanism of Silicon, **Cast Met.** 1 (1988) 79–85.

SKALAND, T. **Nucleation mechanisms in ductile iron**. In: American Foundry Society Cast Iron Inoculation Conference, Illinois, September 29-30, Schaumburg IL, 2005.

SON, P. R., BARTELS, R. A. CaO and SrO single crystal elastic constants and their pressure derivatives. **J. Phys. Chem. Solids**. v. 33, p. 819-828, 1972.

STEFANESCU, D. M. **Science and Engineering of Casting Solidification**. Second Edition. Department of Materials Science and Engineering. The Ohio. State University. Columbus, OH, USA. 2009.

TIAN, H., STEFANESCU, D. M. Application of a Coloration Etching Method to the Study of Microstructures in Primary and Eutectic Solidification in Cast Irons. **Materials Characterization**. v. 29, p. 329-333, 1992.

YAN H.; HU Y.; WU X. Influence of Sb modification on microstructures and mechanical properties of Mg<sub>2</sub>Si/AM60 composites. **Transactions of Nonferrous Metals Society China**. 2010



WIENGMOON, A., CHAIRUANGSRI, T., BROWN, A., BRYDSON, R., EDMONDS, D.V., PEARCE, J.T.H. Microstructural and crystallographical study of carbides in 30wt.%Cr cast irons. **Acta Materialia**, v.53, p. 4143–4154, 2005.

WIENGMOON, A., CHAIRUANGSRI, T., N. POOLTHONG, PEARCE, J.T.H. Electron microscopy and hardness study of a semi-solid processed 27 wt%Cr cast iron. **Materials Science and Engineering**. A 480, p.333–341, 2008.

WU, H. Q., SASAGURI, N., MATSUBARA, Y. Solidification of Multi-Alloyed White Cast Iron: Type and Morphology of Carbides. **AFS Transaction**, p.103-108, 1996.

WU, X., XING, J., FU, H., ZHI, X. Effect of titanium on the morphology of primary  $M_7C_3$  carbides in hypereutectic high chromium white iron. **Materials Science and Engineering**. A 457, p.180–185, 2007.

ZHENMING, X., GAOFEI, L., QINGFENG, G., QICHUAN, J. TiC as heterogeneous nuclei of the  $(Fe, Mn)_3C$  and austenite intergrowth eutectic in austenite steel matrix wear resistant composite. Editora Elsevier. **Materials Research Bulletin**. v. 39, p. 457–463, 2004.

ZHI, X., XING, J., FU, H., GAO, Y. Effect of titanium on the as-cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron. **Materials Characterization**. v. 59, p.1221-1226, 2008.

ZHI, X., XING, J., FU, H. ; XIAO, B. Effect of niobium on the as-cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron. **Materials Letters**. v. 62, p. 857–860, 2008.

ZAPATA, W. C. e SCKUDLAREK, W., **Ferro fundido branco martensítico. Contribuição ao Seminário a Indústria de Fundição**, Estado da Arte, Ille., 1989.

ZUM GAHR, K. H. Z. e SCHOLZ, W. G., Fracture toughness of white cast irons. **Journal of Metals**. October, 1980.

### **Referencias Consultadas e não referenciadas**

ALBERTIN, E. ; FILHO, F. A.; FUOCU, R.; GOLDENSTEIN, H.; SINÁTORA, A. Ferros Fundidos Brancos Resistentes ao Desgaste Abrasivo. III CONBRAFUN. Outubro de 1985.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS International Handbook Committee. In: **Metals Handbook**. Casting. v. 15, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS International Handbook Committee. In: **Metals Handbook**. Properties and Selection: Irons and Steels. Ninth Edition. vol. 1, 1985.

AMERICAN SOCIETY MECHANICAL. Cast iron : Metallurgy and properties of high alloy white irons; **Specialty handbook**. EUA : Ed. ASM International, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM A 532 93a, **Standard Specification for Abrasion-Resistant Cast Irons**. Philadelphia, June 1993.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G 65 91a, **Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus**. Feb. 1991.

ASKELAND, D. R. **Ciência e Ingeniería de los Materiales**. Universidad de Missouri – Rolla, Traducción del libro: The Science and Engineering of Materials, 3ª ed., p 778, 1998.

ASKALAND, T. **Nucleation Mechanisms in Ductile Iron**. AFS Cast Iron Inoculation Conference, Schaumburg, Illinois, September, 20 – 30, 2005.

BRYANT, M. D. and MOORE, A. Modification of White Iron Dendrites and Carbides and Elimination of Hot Tearing. 1968.

CABANNE, P. M. Thermal Analysis: A Useful Technique for the Foundryman. **Sorelmetal Technical Services**. rev – March 2006.

CAHN, R. W. ; HAASEN, P. **Physical Metallurgy**. Editora Elsevier Science Ltda, Amsterdam, The Netherlands, v. 1, p.1042, 1996.

CÁTALOGO - SALCAS INDÚSTRIA E COMÉRCIO. Consulta *on line* <http://www.salcas.com.br/antigo/public>, 18/12/2011.

CHAVES FILHO, Luiz Montenegro; PIESKE, Adolar; CASTRO, Clóvis Penteadó de. **Avaliação do comportamento de alguns inoculantes para ferros fundidos cinzentos**. Sociedade Educacional Tupy; Joinville, SC, s.n. 1975.

CHEN, S. R., DAVIES, H. A. and RAINFORTH, W. M. Austenite Phase Formation in Rapidly Solidified Fe-Cr-Mn-C Steels. **Acta Materialia**. v. 47, nº 18, p. 4555-4569, 1999.

CHRASKA, Tomas ; KING, Alexander H. Transmission Electron Microscopy Study of Rapid Solidification of Plasm Sprayed Zirconia — part I. First Splat solidification. Editora **Elsevier Science**, Thin Solid Films 397, pg 30–39, 2001.

CORRÊA Edmilson Otoni. **Avaliação da Resistência ao Desgaste de Ligas Desenvolvidas para Solda de Revestimento Duro para Uso Sob Condições Altamente Abrasivas**. 2005. 171 f. Tese (Doutorado em Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal De São Carlos, São Carlos, SP, 2005.

COSTA, P. H. C. **Efeito do nióbio em ferros fundidos brancos ligados ao cromo e molibdênio**. Dissertação, USP, SP, 1985.

COX, G. J. Controlled cooling transformation diagrams for Ni-Hard alloy white cast irons. **Foundry Trade Journal**, Vol. 165, September 1991.

DESNAIN, P., FAUTRELLE, Y., MEYER, J.L., RIQUET, J.P., and DURAND, F. Prediction of equiaxed grain density in multicomponent alloys, stirred electromagnetically. **Acta Metall. Mater.** v 38, n 8, p 1513-1523, 1990.

DOEPP, R. e SCHWENKEL, S. Contribution to the influence of chemical composition and cooling conditions on the eutectic solidification range of Fe-C-X-melts. **Materials Science and Engineering**. A 413-414, pg 334-338, 2005.

DODD, J., Desenvolvimento e aplicações industriais de ferros fundidos ligados com cromo e molibdênio nos Estados Unidos. **Fundição** Nº 74, 1974.

ELLIOTT, R. **Cast Iron Technology**. Butterworth, Great Britain, First published, 1988.

ELKEM ASA, Inoculation Practices. **Technical Information 4**, 1997.

\_\_\_\_\_. Inoculation Mechanisms. **Technical Information 5**, 1997.

\_\_\_\_\_. Faging of Inoculation. **Technical Information 6**, 1997.

\_\_\_\_\_. Magnesium Treatment Processes. **Technical Information 9**, 1997.

\_\_\_\_\_. Tundish Cover Ladle Nodularization. **Technical Information 10**, 1997.

\_\_\_\_\_. Effects of Minor and Trace Elements in Cast Iron. **Technical Information 12**, 1997.

\_\_\_\_\_. Selection of Inoculants for Grey Cast Iron. **Technical Information 15**, 1997.

\_\_\_\_\_. Selection of Inoculants for Ductile Cast Iron. **Technical Information 16**, 1997.

FISHMEISTER, H., et al.. Nucleation of primary MC carbides in a high speed steel: a study by Ion Microscope and STEM-EDS. *Praktische Metallographie*, Sonderband 18, p. 467- 478, 1987.

FUSHENG, H., CHAOCHANG, W. Modifying high Cr-Mn cast iron with boron and rare earth-Si alloy, **Mater. Sci. Technol.** 5, p. 918-924, 1989.

GOOSSENS, L. J. M., et al. **Influência do teor de carbono em ferros fundidos brancos com 15%Cr e 3%Mo.** XXXIII Congresso da ABM, Rio de Janeiro, RJ , julho 1979.

GREGOLIN, J. A. R., **Desenvolvimento de ligas Fe -C - Cr- (Nb) resistentes ao desgaste** (Tese). Universidade Estadual de Campinas, 1990.

HUGGETT, P. e BEN-NISSAN, B. Development of a Low Melting Point White Cast Iron for use in Composite Alloy Manufacture. **Materials Forum**, v.31, p. 16 – 23, 2007.

HILLERT, M.; STEINHÄUSER, H. The structure of White Cast Iron. **Jernkontorets Ann.** 144, p. 520, 1960.

HUNT, J.D., HURLE, D.T.J. The structures of faceted/nonfaceted eutectic. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v.242, p.1043 – 1047, 1968.

HUNT, J.D., JACKSON, K.A. Binary eutectic solidification. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v.236, p 843 – 852, 1966.

JACUINDE, A.B.; CORREA, R. ; QUEZADA, J. G. ; MALDONADO, C. Effect of titanium on the as-cast microstructure of a 16%chromium white iron. **Materials Science and Engineering**. A 398, p. 297–308, 2005.

JACUINDE, A.B.; Aguilar, S.L. ; Hernández, B. ; Eutectic Modification in a Low-Chromium White Cast Iron by a Mixture of Titanium, Rare Earths, and Bismuth: I. Effect on Microstructure. **Journal of Materials Engineering and Performance**. v.14(2), April 2005.

JIANGTAO, D. ; ZHIQIANG, J. I. ; HANGUANG, F. ; Effect of RE-Mg Complex Modifier on Structure and Performance of High Speed Steel Roll. **Journal of Rare Earths**. v.25 , Jun. 2007.

LAIRD II, G. ; BROWN, R.R. ; NIELSEN, R.L. Factors Affecting Eutectic Solidification of Cr-Ni(-Si-Mn) White Cast Irons. **Materials Science and Technology**. v. 7, July 1991.

LI, H.; SRITHARAN, T. ; LAM, Y.M. ; LENG, N.Y. Effects of processing parameters on the performance of Al grain refinement master alloys Al-Ti and Al-B in small ingots. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 66, p. 253-257, 1997.

LIANG, G.Y., Su, J.Y., The effect of rare earth elements on the growth of eutectic carbides in white cast iron containing chromium, **Cast Metals**, v.4, p. 83-88, 1991.

LOPER, C. R. Jr. ; BAIK, H. K.; Influence of Molybdenum and Titanium on the Microstructures of Fe-C-Cr-Nb White Cast Iron. **AFS Transactions**. v. 97, 1989.

MA, N., RAO, Q., ZHOU, Q., Effect of Boron on the Structures and Properties of 28%Cr White Cast Iron, **AFS Trans**. v.98, p.775–781, 1990.

MACIERO, Isaias; MADEIRA, Wilson. **Nucleação dos Ferros Fundidos Cinzentos**. 2004. 63f. Monografia (Pós-Graduação em Engenharia de Fundição) - Universidade Federal de Ponta Grossa e Instituto Superior Tupy, Joinville, Santa Catarina, 2004.

MANRICH, Sati ; ZANOTTO, Edgar. D. ; HAGE JR, Elias. Aplicabilidade da Teoria Clássica d Nucleação Modificada (CD-CNT) à Cristalização de Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. jan / mar 1992.

MARATRAY, F. e USSEGLIO-NANOT, R. **Factors affecting the structure of chromium and Chromium-Molybdenum White Irons**. Climax Molybdenum Co., Paris, France, 1971.

MELLO, G. H. T. e Rezende, M. I., Um estudo sobre ferros fundidos brancos. **Máquinas e Metais**. 1987.

METALS HANDBOOK. **Properties and Selection : Irons and Steels**. 9. Ed., v. 1. Ohio: ASM, 1985.

METALS HANDBOOK. **Casting**. 9. Ed., v. 15. Ohio: ASM, 1992.

MIRANDA, Marcus Aurélio Ribeiro. **Quantificação das Fases Austenítica e Ferrítica no Aço Inoxidável Duplex Submetido a Vários Tratamentos Térmicos**. 2004. 115 f. Dissertação (Física) - Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2004.

MITCHELL, B. S. **An Introduction to Materials Engineering**. Editora Wiley-Interscience, New Jersey, US, 2004. 968p.

MÜLLER, A. **Solidificação e Análise Térmica dos Metais**. Editora UFRGS, 2002. 267p.

NASTAC, L. e STEFANESCU, D. M., Prediction of gray-to-white transition in cast iron by solidification modeling. **AFS Transactions**, v. 103, p.329-337. 1995.

PEARCE, J.T.H. Structure and wear performance of abrasion resistant chromium white cast irons. **AFS Transactions**, v. 126, p. 599-622, 1984.

PEDERSEN, K. M. ; TIEDJE, N. S. Undercooling and nodule count in thin walled ductile iron castings. **International Journal of Cast Metals Research**, 2007, v 20, n 3.

PERO-SANZ, J. A. et al., Metallographic characterization of hypoeutectic martensitic White cast irons: Fe – C –Cr system. **Materials Characterization** 43, PG 33 - 39, Spain, 1999.

PETROVIC, S.T., MARCOVIC, S. PABLOVIC, A. The Effect of Bboron on the Stereological Characteristics of the Structural Phases Present in the Structure of the 13%Cr White Iron, **J. Mater. Sci.** 38 (2003) 3263–3268.

PRETI, O. WARMILING, G., HUPALO, M. F., BERNARDINI, P. A. N. Influência do Nióbio na Microestrutura e Resistência ao Desgaste Abrasivo de Ferros Fundidos Brancos de Alto Cromo Utilizados em Equipamentos de Moagem. **Revista do Instituto Superior Tupy**. Ano 11. Nº 10. p. 57 – 63. out 2010.

PRETI, O. **Caracterização das Ligas de Ferro Fundido Branco Resistente a Abrasão Segundo a Norma ASTM A 532 no Estado Bruto de Fundição**. Dissertação em Ciência e Engenharia dos Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 156 f., 2004.

QIAN. M. Heterogeneous nucleation on potent spherical substrates during solidification. **Acta Materialia**. V 55, p. 943-953. 2007.

QIAN. M., CHAOCHANG, W., HARADA, S. Modification of hypoeutectic low alloy White cast irons. **Journal of Materials Science**, v. 31, p.1865-1871, 1996.



RICKARD, J. e HUGHES, I.C.H., Eutectic structures in White cast iron. **BCIRA Journal**, Vol. 9, pg. 11 – 25, 1961.

RIPOSAN, I., et al.. CHISAMERA, M., STELIAN, S., SKALAN, T. **A New Approach to Graphite Nucleation Mechanism in Gray Irons**. American Foundry Society. 2005.

RODRIGUES, JR. T. Microestrutura define as propriedades de desgaste dos ferros fundidos brancos (tradução). **Fundições e Serviços**, julho 1997.

SAKAMOTO, M., LIU, H.N., NOMURA, M., OGI, K. Tribological Stability of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Short Fiber Reinforced High Cr Cast Irons. **Wear**, v. 251, p.1414–1420, 2001.

SILVA, Jorge Ayrton da. **Análise Térmica na Solidificação de Ferro Fundidos Cinzentos Hipoeutéticos**. Mestrado em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, p. 119, 2007.

SHEN J., ZHOU Q.D. Solidification Behaviour of Boron-Bearing High-Chromium Cast Iron and the Modification Mechanism of Silicon, **Cast Met.** 1 (1988) 79–85.

SHEWMON, PAUL G. Transformations in Metals – McGraw HILL – 1974.

SONG. J.M., CHEN L.H., LUI T.S. Examination on the growth textures of eutectic cementite of various morphologies. **Materials Science and Engineering**, v. A347, p. 5 – 8, 2003.

THORPE, W. R. and CHICCO, B. On the Formation of Duplex Eutectic Carbides in Commercially Important White Irons. **Materials Science and Engineering**, v. 51, p.11 - 19, 1981.

YANG, J., ZOU, D., LI, X., DU, Z. Effect of Rare Earth on Microstructures and Properties of High Speed Steel With High Carbon Content. **Journal of Iron and Steel Research**, International v.59, p. 47- 52, 2007.

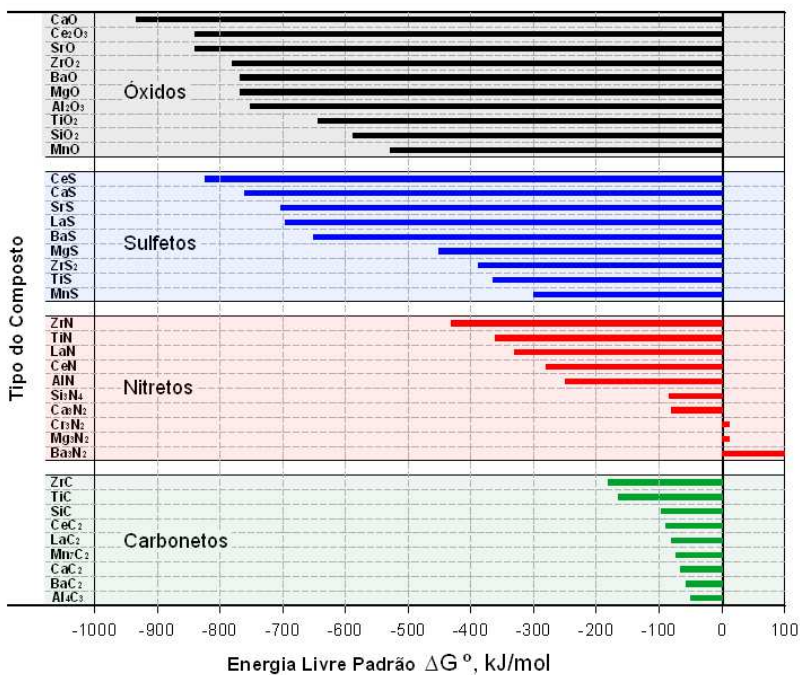
WAYMAN, M. L., Archaeometallurgical contributions to a better understanding of the past. **Materials Characterization**, 2000.

WIENGMON, A., PEARCE, J.T.H., CHAIRUANGSRI, T. Relationship between microstructure, hardness and corrosion resistance in 20 wt.%Cr, 27 wt.%Cr and 36 wt.%Cr high chromium cast irons. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, p. 739–748, 2011.

## 10. ANEXOS

### ANEXO 1

Energia livre de alguns óxidos, sulfetos, nitretos e carbonetos na  
T=1450°C.



Fonte: RIPOSAN, et al. (2005)

## ANEXO 2

Valores dos parâmetros de rede dos compostos utilizado para determinar os desajustes planares com o carboneto  $M_7C_3$ .

Parâmetros de Rede								
Com posto	Dimensões (Angstron)			Ângulo (°)			Estrutura Atômica	Fonte
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,8045		12,9900				Romboédrico	Carta 893072
Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	6,4710		17,2660				Romboédrico	Carta 471314
AlN	3,1090		4,9790				Hexagonal	Carta 650831
BaO	5,5390							Carta 652963
CaO	4,8080			90	90	90	Cúbico	Carta 772376
CaS	5,6890			90	90	90	Cúbico	Carta 781922
CaSi	4,5900	10,7900	3,9100				Ortorrômico	Carta 652489
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,880		6,0600					Carta 741145
CeS	5,7780			90	90	90	Cúbico	Carta 750684
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,9607	4,9607	13,5990				gama	NEWNHAM et al (1968)
MgO	4,219						Cúbico	Carta 897746
MnS	5,2440			90	90	90	Cúbico	Carta 721534
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22,1000	7,6380	19,5200	90	118,3	90	Monoclínico	Carta 190862
NbC	4,4682			90	90	90	Cúbico	GUBERNAT (2013)
SiC	4,3580			90	90	90	Cúbico	Carta 291129
SiO <sub>2</sub>	5,0520		8,2700				Hexagonal	Carta 832300
SrO	5,1600			90	90	90	Cúbico	SON E BARTELS (1972)
TiC	4,3200			90	90	90	Cúbico	ZHENMING (2004)
TiN	4,2416			90	90	90	Cúbico	YOKOTA et al. (2002)
TiO <sub>2</sub>	4,5940		2,9560					KERSSEN (1973)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,5800							Carta 710099
ZrS	5,2510			90	90	90	Cúbico	Carta 655456

### ANEXO 3

Parâmetros de rede entre o  $M_7C_3$  com os substratos e os valores de desajustes planares

Planos	$d_{[hkl]M_7C_3}$	$d_{[hkl]sub}$	$\theta^\circ$	$d_{[hkl]sub} \cdot \cos\omega$	$\delta (\%)$
(0001) $M_7C_3$ /(111)CaO	13,599	13,834	0	13,97807	0,8
	23,5541	23,9612	0,4	24,21008	
	13,834	13,834	0,6	14,21884	
(0001) $M_7C_3$ /(010) $Cr_2O_3$	13,599	13,834	0	13,72649	2,5
	28,2868	27,668	1,3	28,54464	
	24,8035	23,9612	0	25,03603	
(0001) $M_7C_3$ /(010) $Cr_2O_3$	14,8821	13,834	0	15,02162	3,7
	24,0555	23,9612	4,4	24,20946	
	14,4755	13,834	9,9	14,39364	
(0001) $M_7C_3$ /(100)NbC	13,41	13,834	0	13,52231	4,3
	23,0107	23,9612	0,8	23,20115	
	13,0322	13,834	0,9	13,13972	
(0001) $M_7C_3$ /(110) $TiO_2$	12,9938	13,834	0	13,10977	4,4
	22,7968	23,9612	1,2	22,99522	
	13,4913	13,834	1,2	13,60872	
(0001) $M_7C_3$ /(0001) $Al_2O_3$	14,4135	13,834	0	14,57565	4,4
	24,9649	23,9612	1,3	25,23926	
	14,4135	13,834	3,1	14,55432	
(0001) $M_7C_3$ /(110) $Cr_2O_3$	13,599	13,834	0	13,72649	4,9
	29,1439	27,668	2,2	29,39544	
	25,7766	23,9613	0	26,01826	
(0001) $M_7C_3$ /(110)TiN	12,7248	13,834	0	12,87432	5,3
	24,3661	23,9612	0,5	24,65146	
	14,6933	13,834	5,4	14,79997	
(0001) $M_7C_3$ /(001)CaO	14,424	13,834	0	14,82607	5,8
	24,04	23,9612	7,2	24,51527	
	15,2042	13,834	11,8	15,29776	

### Continuação Anexo 3

(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> //(100)CaSi	13,77	13,834	0	13,92844	5,9
	21,7872	23,9612	0	22,03789	
	12,5961	13,834	0	12,74103	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> //(110)TiC	12,96	13,834	0	13,08474	6,0
	24,8165	23,9612	4,7	24,97111	
	14,9649	13,834	0,2	15,10885	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> //(100)TiO <sub>2</sub>	13,782	13,834	0	13,905	6,1
	21,8512	23,9612	2,8	22,0199	
	12,6851	13,834	8,7	12,65106	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> //(111)SrO	14,5946	13,834	0	14,85001	6,5
	25,2786	23,9612	0,5	25,72	
	14,5946	13,834	0	14,85001	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> //(100)MgO	12,6594	13,8340	0,0	12,6594	6,7
	24,6054	23,9612	1,3	24,59907	
	15,2147	13,8340	3,1	15,19244	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> //(110)CaSi	15,64	13,834	0	15,81996	6,7
	22,7992	23,9612	0,3	23,06122	
	14,0973	13,834	0	14,25951	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> //(110)SiC	12,3308	13,834	0	12,40371	7,0
	22,6531	23,9612	5,6	22,67828	
	14,4591	13,834	5,3	14,48241	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> //(001)Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15,276	13,834	0	15,276	7,3
	26,8657	27,668	4	26,80026	
	22,1	23,9612	0	22,1	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> //(100)TiN	12,7248	13,834	0	12,87432	7,3
	24,7325	23,9612	1,3	25,01667	
	15,2933	13,834	3,2	15,44887	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> //(001)Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,8821	13,834	0	15,02162	7,7
	25,7766	23,9612	0	26,01826	
	14,8821	13,834	0,24	15,02149	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> //(110)SrO	14,5946	13,834	0	14,85001	7,7
	29,6419	27,668	0,96	30,1564	
	25,8	23,9612	0	26,2515	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> //(110)CaO	13,5991	13,834	0	13,97817	7,8
	24,9831	23,9612	4	25,61695	

Continuação Anexo 3.

	15,9463	13,834	3,7	16,35664	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(111)CaSi	11,7303	13,834	0	11,86527	8,0
	22,9626	23,9612	5,3	23,12751	
	13,1892	13,834	4,7	13,2961	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(100)TiC	12,96	13,834	0	13,08474	8,0
	25,1897	23,9612	1,3	25,4256	
	15,5759	13,834	3	15,70427	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(110)MgO	11,9352	13,8340	0,0	11,9352	8,1
	21,9264	23,9612	5,6	21,82175	
	13,9954	13,8340	5,4	13,93329	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(100)SiC	13,0788	13,8340	0,0	13,15613	8,2
	25,4206	23,9612	1,3	25,56432	
	15,7187	13,834	3,1	15,7885	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(111)NbC	12,643	13,834	0	12,74889	8,6
	21,8984	23,9612	0	22,0818	
	12,643	13,834	0	12,74889	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(110)Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,9624	13,834	0	15,15691	8,6
	25,9156	27,668	5,3	26,14027	
	21,26	23,9612	0	21,53638	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(111)Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,9624	13,834	0	15,15691	8,7
	25,9156	23,9612	0,26	26,25223	
	14,9624	13,834	0	15,15691	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(001)Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,8128	13,834	0	11,93536	10,0
	23,9515	23,9612	2,8	24,17111	
	11,8128	13,834	8,7	11,79803	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(0001)AlN	12,44	13,834	0	12,52864	10,2
	21,5467	23,9612	0	21,70022	
	12,44	13,834	0	12,52864	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(100)SrO	15,48	13,834	0	15,7509	10,4
	30,0877	27,668	1,3	30,60635	
	25,8	23,9612	0	26,2515	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(110)NbC	13,41	13,834	0	13,52231	10,5
	25,6782	23,9612	0,2	25,8931	
	10,9492	13,834	4,9	11,00055	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(111)SiC	12,3308	13,834	0	12,40371	11,1

Continuação Anexo 3

	21,3576	23,9612	0,5	21,48306	
	12,3308	13,834	0,9	12,40218	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(100)BaO	11,0784	13,834	0	11,0784	11,4
	24,772	23,9612	3,4	24,7284	
	12,386	13,834	3,4	12,3642	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(111) TiC	12,2188	13,834	0	12,33641	11,6
	21,1636	23,9612	0	21,3673	
	12,2188	13,834	0	12,33641	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(111)BaO	15,6672	13,834	0	15,6672	12,2
	27,1364	23,9612	3,7	27,07984	
	15,6672	13,834	3,3	15,64122	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(0001)SiO <sub>2</sub>	15,156	13,834	0	15,2045	13,3
	26,2501	23,9612	0	26,3341	
	16,9449	13,834	0	16,99912	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(010)CaSi	10,795	13,834	0	10,91921	13,4
	24,5707	23,9612	0,3	24,85308	
	15,9413	13,834	0	16,12472	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(100)Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15,276	13,834	0	15,276	13,5
	24,7868	27,668	7,3	24,58589	
	19,52	23,9612	0	19,52	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(001)TiO <sub>2</sub>	13,782	13,834	0	13,905	15,2
	22,97	23,9612	6,9	23,00716	
	14,5275	23,9612	11,6	14,35779	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(110)Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,1844	13,834	0	17,3455	16,7
	21,9143	23,9612	8,5	21,87678	
	16,086	13,834	2,2	16,22484	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(110)BaO	15,6672	13,834	0	15,6672	17
	25,9811	23,9612	4,7	25,89374	
	9,5942	13,834	5,3	9,553182	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(110)CaSi	10,795	13,834	0	10,91921	18,3
	25,6074	23,9612	5,3	25,79131	
	17,497	13,834	4,7	17,63881	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> /(111)TiN	10,3897	13,834	0	10,51178	20,7
	20,7794	23,9612	0	21,02356	
	10,3897	13,834	0	10,51178	



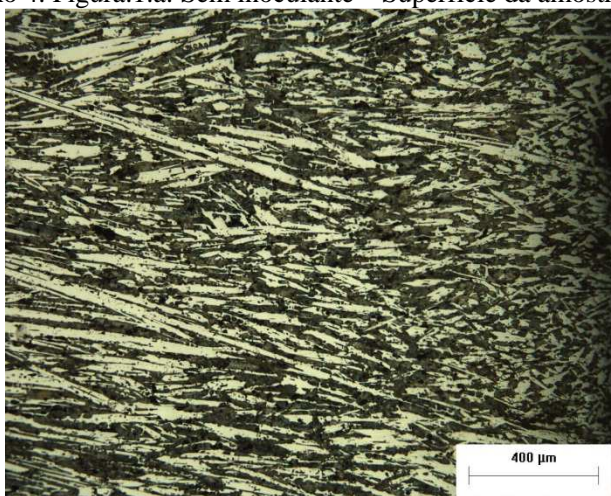
Continuação Anexo 3

(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> //(100)Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,58	13,834	0	10,71754	27,9
	14,9624	23,9612	0	15,15691	
	10,58	13,834	0	10,71754	
(0001)M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> //(010)Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	19,52	13,834	0	19,52	28,8
	20,4319	27,668	4,8	20,36024	
	22,1	23,9612	28,3	19,45855	

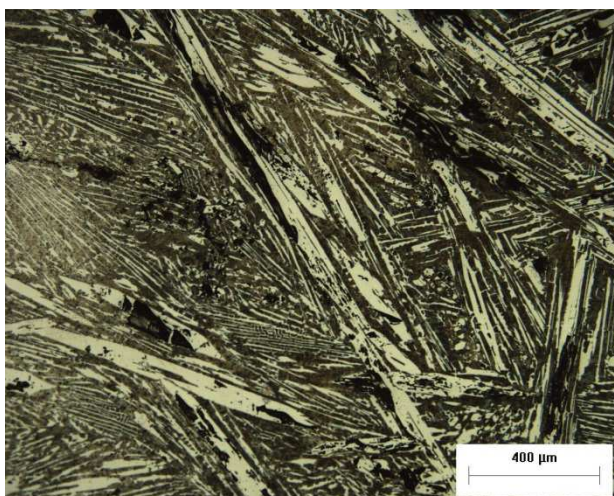
## ANEXO 4

Microestrutura das amostras bruta de fundição sem e com a adição dos candidatos à inoculantes. Ataque nital 4% , 100x de ampliação.

Anexo 4. Figura.1.a: Sem inoculante – Superfície da amostra



Anexo 4. Figura.1.b: Sem inoculante – Meio raio da amostra



Anexo 4. Figura.1.c: Sem inoculante – Núcleo da amostra



Anexo 4. Figura.2.a: Com 1,0% alumínio – Superfície da amostra



Anexo 4. Figura.2.b: Com 1,0% alumínio – Meio raio da amostra.

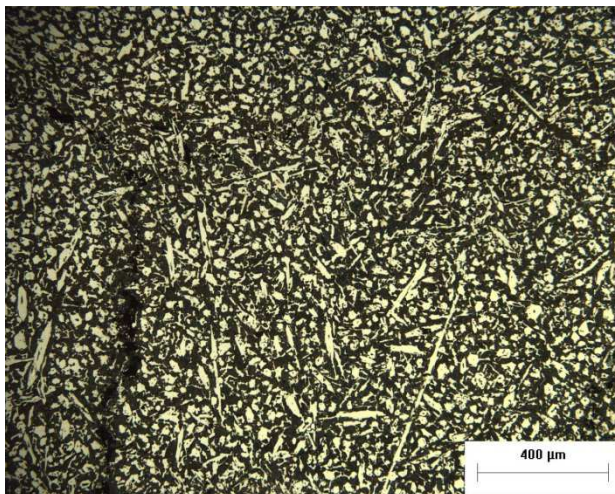


Anexo 4. Figura.2.c: Com 1,0% alumínio – Núcleo da amostra.

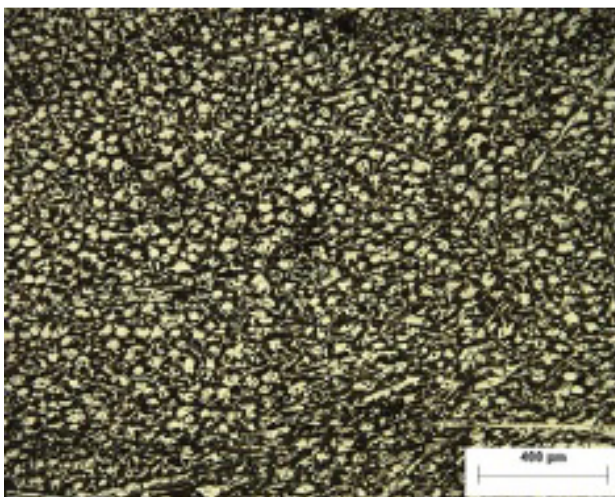




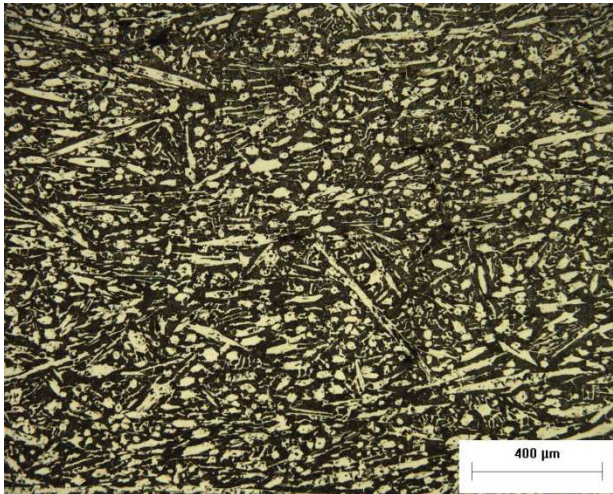
Anexo 4. Figura.3.a: Com 1,0% CaSi – Superfície da amostra



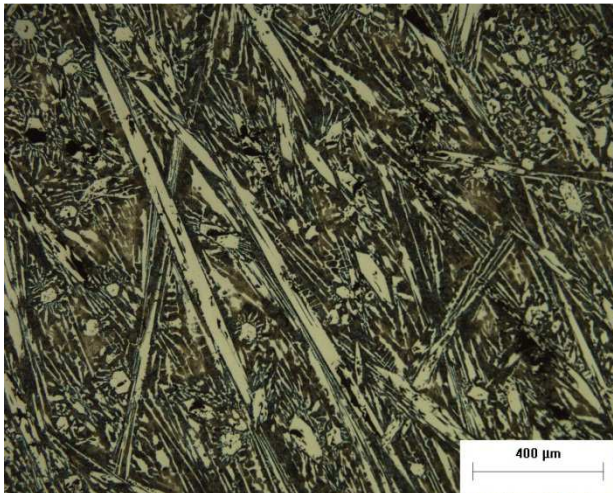
Anexo 4. Figura.3.b: Com 1,0% CaSi – Meio raio da amostra



Anexo 4. Figura.3.c: Com 1,0% CaSi – Núcleo da amostra

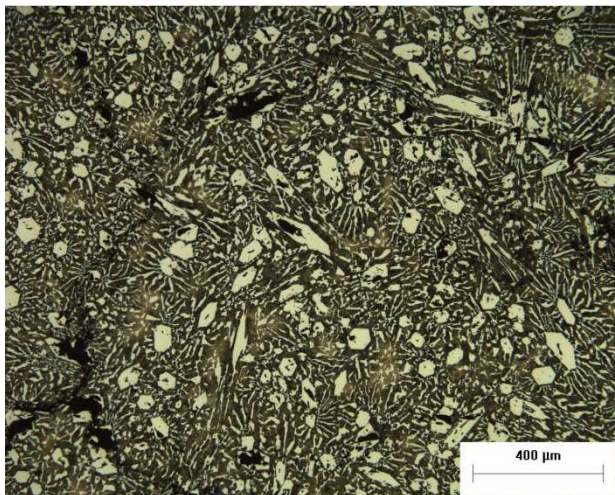


Anexo 4. Figura.4.a: Com 1,0% FeSi75 – Superfície da amostra

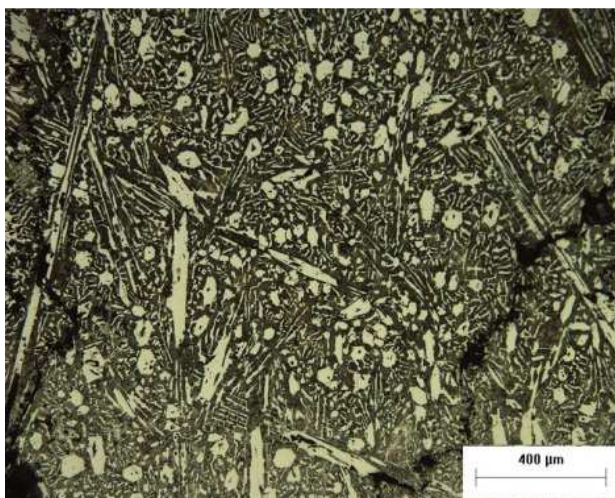




Anexo 4. Figura.4.b: Com 1,0% FeSi75i – Meio raio da amostra



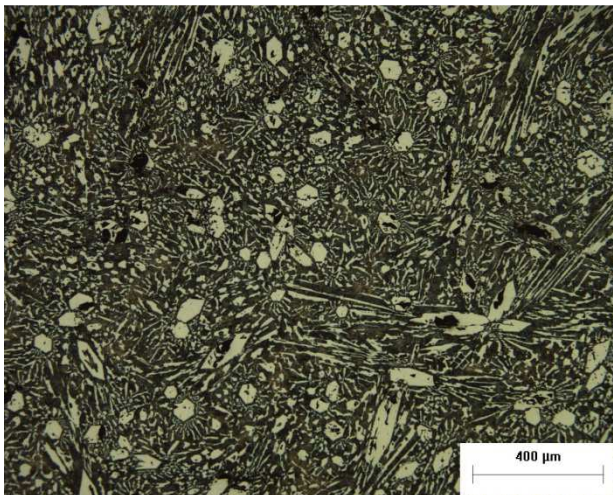
Anexo 4. Figura.4.c: Com 1,0% FeSi75 – Núcleo da amostra



Anexo 4. Figura.5.a: Com 1,0% FeSiMg – Superfície da amostra

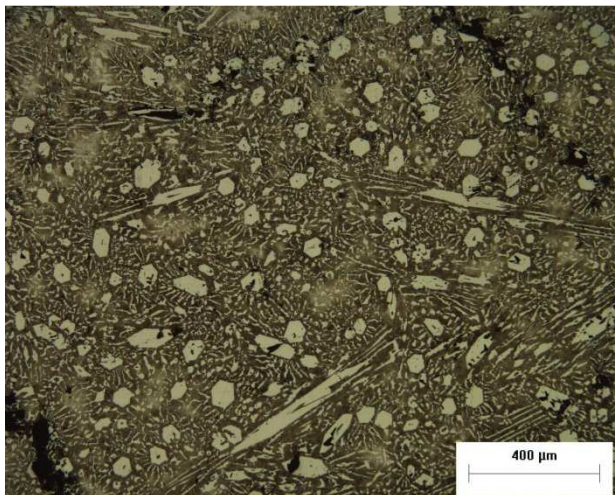


Anexo 4. Figura.5.b: Com 1,0% FeSiMg – Meio raio da amostra

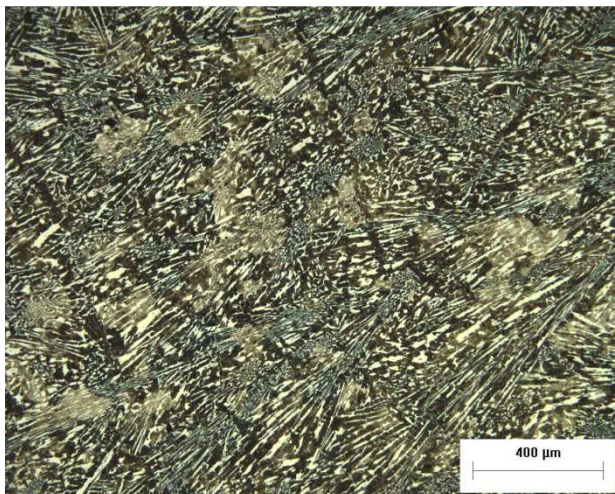




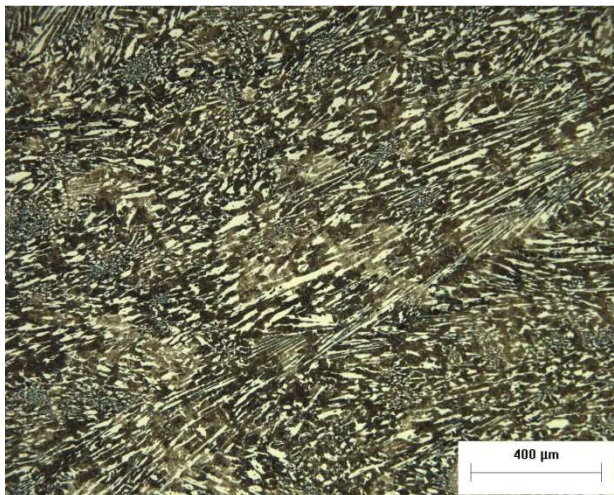
Anexo 4. Figura.5.c: Com 1,0% FeSiMg – Núcleo da amostra



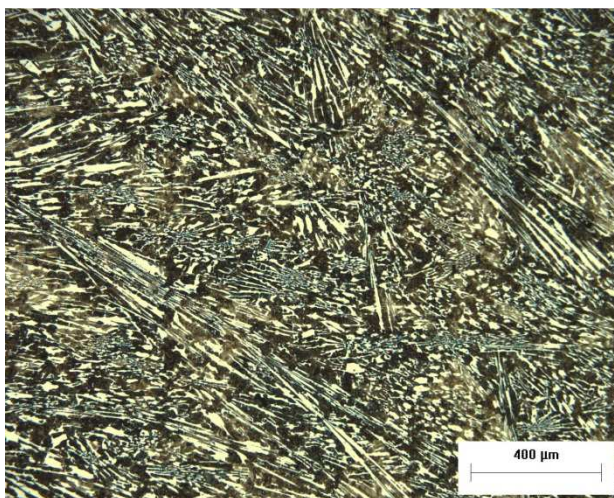
Anexo 4. Figura.6.a: Com 1,0% FeTi – Superfície da amostra



Anexo 4. Figura.6.b: Com 1,0% FeTi – Meio raio da amostra



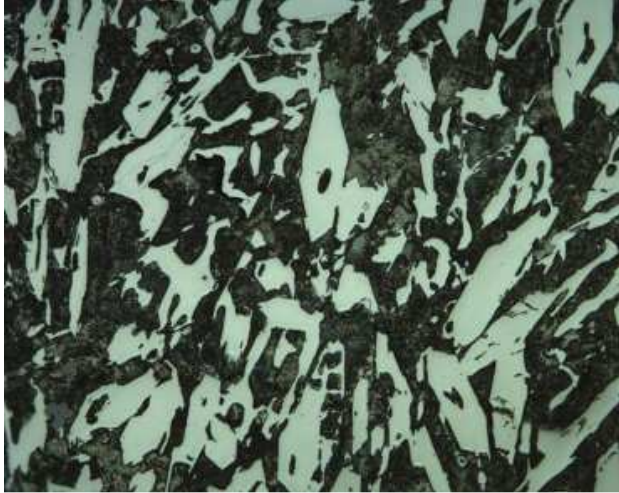
Anexo 4. Figura.6.c: Com 1,0% FeTi – Núcleo da amostra



## ANEXO 5

Microestrutura das amostras bruta de fundição sem e com a adição dos candidatos à inoculantes. Ataque nital 4% , 500x de ampliação.

Anexo 5. Figura.1.a: Sem inoculante – Superfície da amostra.

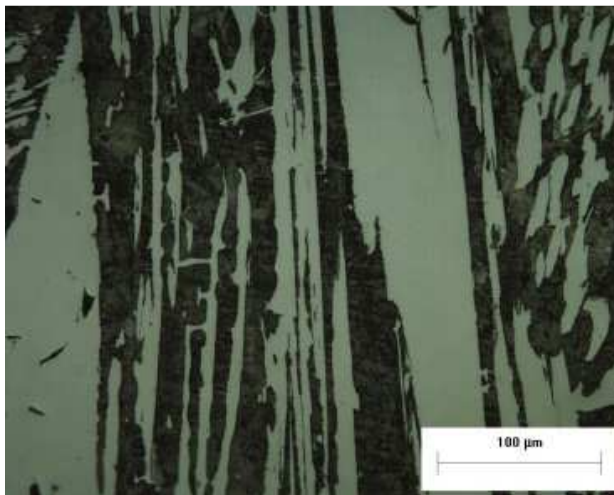


Anexo 5. Figura.1.b: Sem inoculante – Meio raio da amostra.

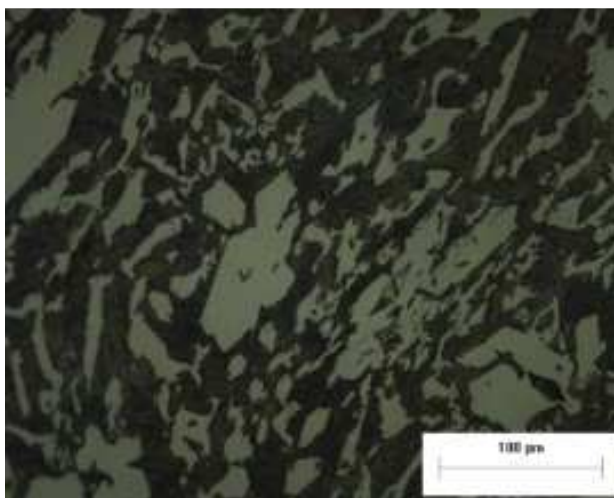




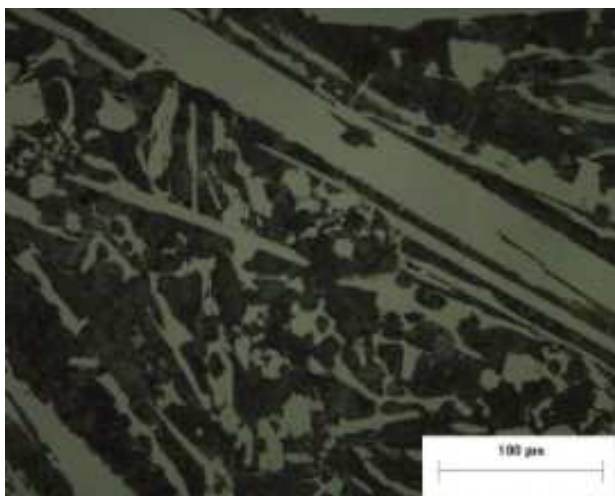
Anexo 5. Figura.1.c: Sem inoculante – Núcleo da amostra.



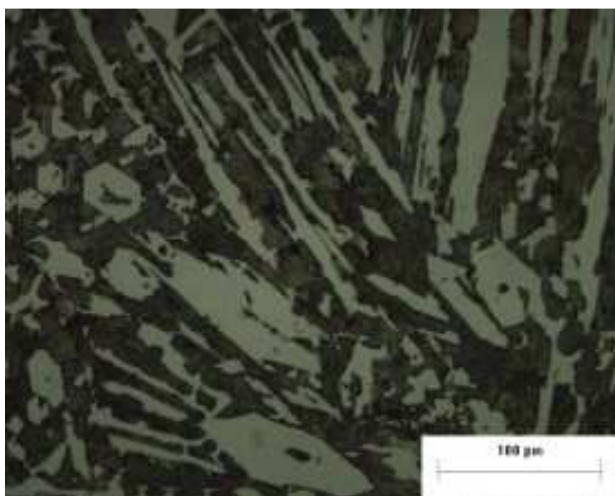
Anexo 5. Figura.2.a: Com 1,0% alumínio – Superfície da amostra



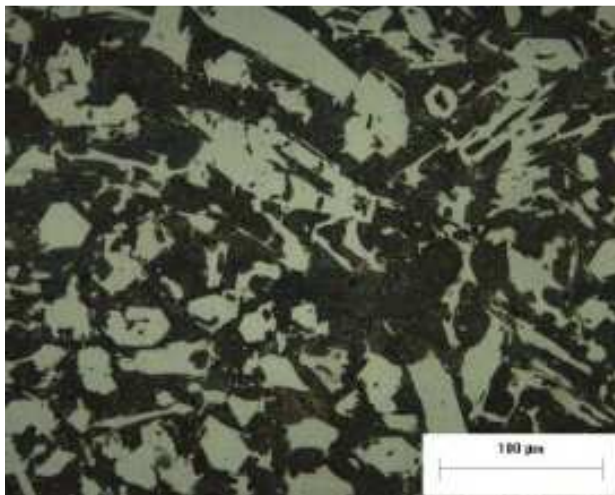
Anexo 5. Figura.2.b: Com 1,0% alumínio – Meio raio da amostra.



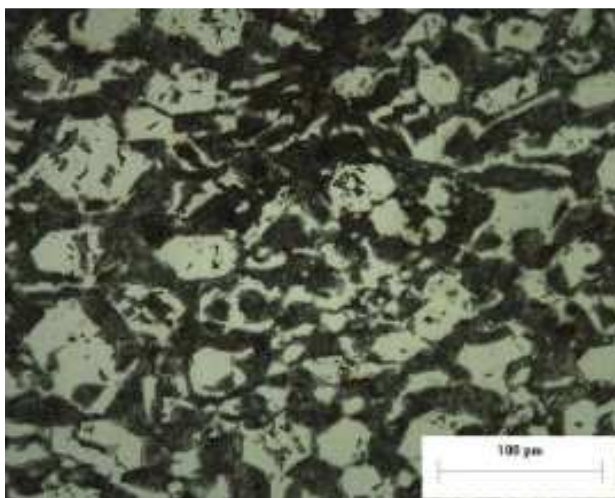
Anexo 5. Figura.2.c: Com 1,0% alumínio – Núcleo da amostra.



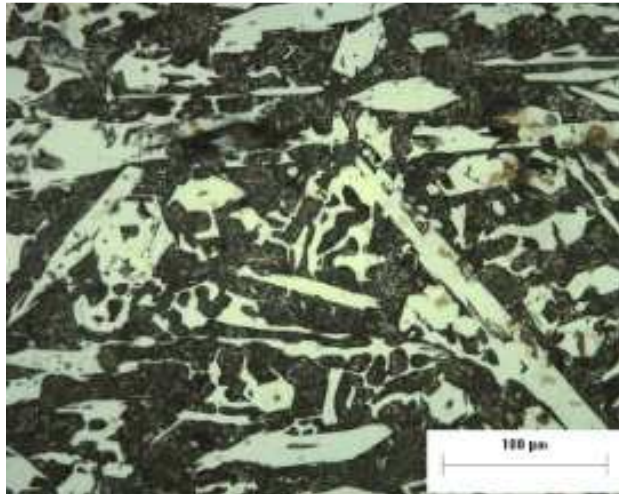
Anexo 5. Figura.3.a: Com 1,0% CaSi – Superfície da amostra



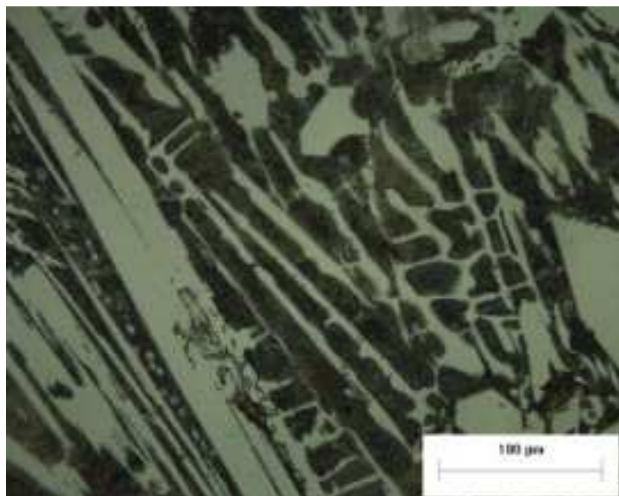
Anexo 5. Figura.3.b: Com 1,0% CaSi – Meio raio da amostra



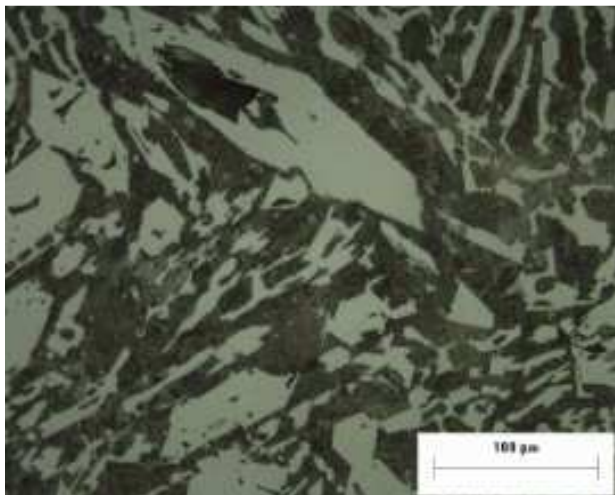
Anexo 5. Figura.3.c: Com 1,0% CaSi – Núcleo da amostra



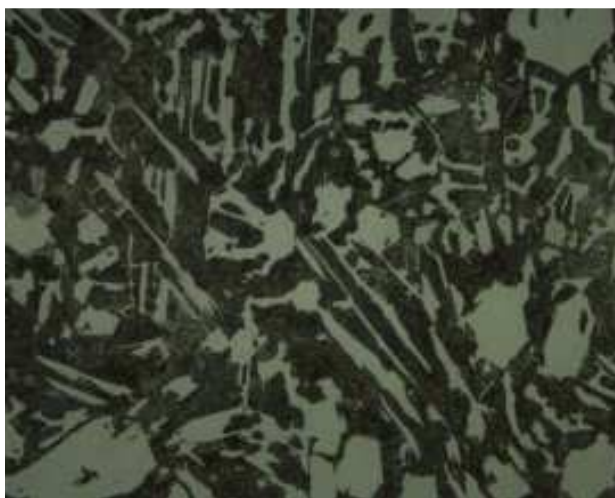
Anexo 5. Figura.4.a: Com 1,0% FeSi75 – Superfície da amostra



Anexo 5. Figura.4.b: Com 1,0% FeSi75i – Meio raio da amostra

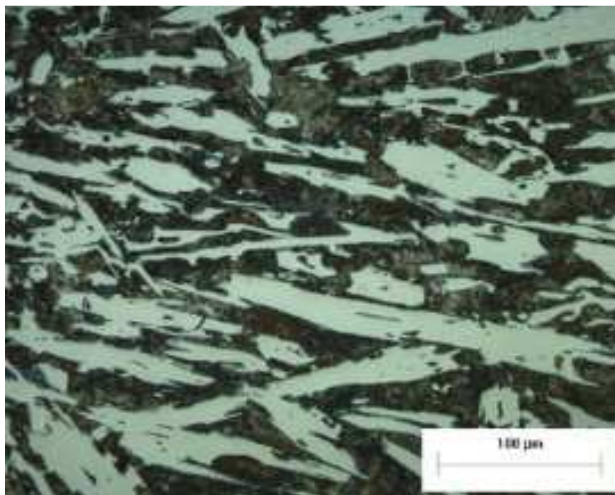


Anexo 5. Figura.4.c: Com 1,0% FeSi75 – Núcleo da amostra

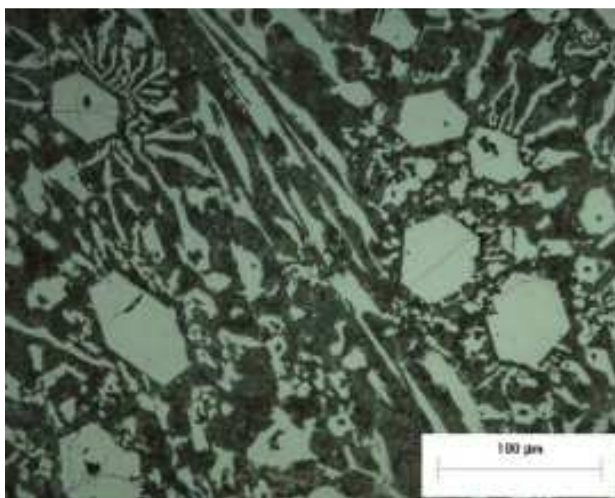




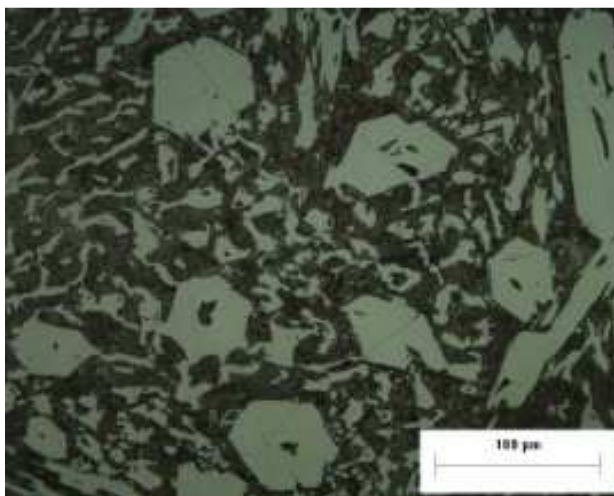
Anexo 5. Figura.5.a: Com 1,0% FeSiMg – Superfície da amostra



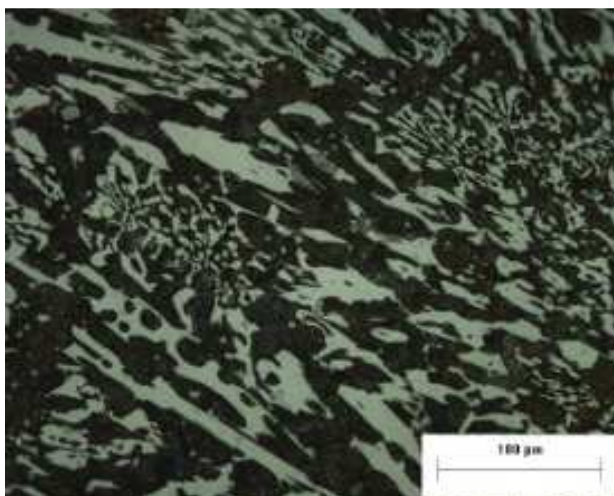
Anexo 5. Figura.5.b: Com 1,0% FeSiMg – Meio raio da amostra



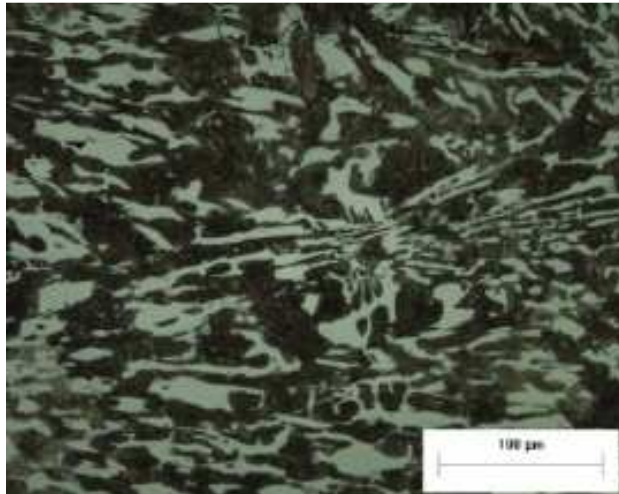
Anexo 5. Figura.5.c: Com 1,0% FeSiMg – Núcleo da amostra



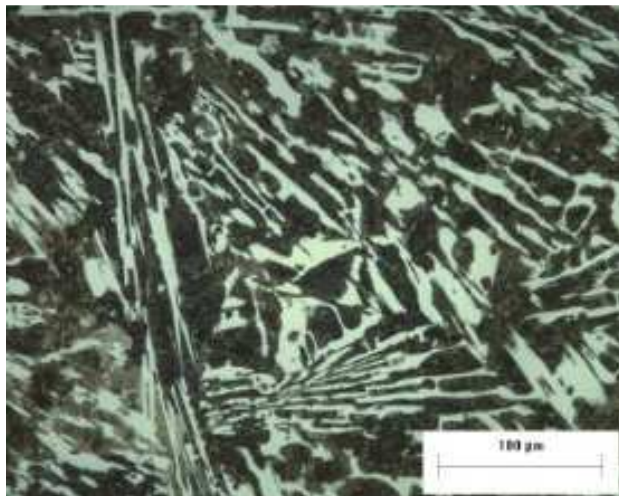
Anexo 5. Figura.6.a: Com 1,0% FeTi – Superfície da amostra



Anexo 5. Figura.6.b: Com 1,0% FeTi – Meio raio da amostra



Anexo 5. Figura.6.c: Com 1,0% FeTi – Núcleo da amostra



## ANEXO 6

Valores das medidas das frações volumétricas de carbonetos primários e totais nas amostras sem e com as adições dos candidatos à inoculantes.

Amostra	Região	Carboneto	1	2	3	4	5	Média	$\sigma$
Sem Inoculante	Sup	Primários	19	20	15	18	21	18,6	2,3
		Total	54	49	52	51	50	51,2	1,9
	MR	Primários	15	16	13	14	13	14,2	1,3
		Total	50	54	53	50	53	52	1,9
	Nuc	Primários	12	14	14	13	12	13,0	1,0
		Total	48	47	50	49	48	48,4	1,1
1,0%Al	Sup	Primários	18	17	13	14	16	15,60	2,1
		Total	50	51	50	54	52	51,40	1,7
	MR	Primários	13	14	12	14	13	13,20	0,8
		Total	49	54	50	50	48	50,20	2,3
	Nuc	Primários	13	12	14	13	17	13,80	1,9
		Total	50	52	54	50	51	51,40	1,7
1,0%CaSi	Sup	Primários	19	19	18	23	17	19,20	2,3
		Total	47	52	52	51	49	50,20	2,2
	MR	Primários	20	24	19	26	21	22,00	2,9
		Total	55	52	51	56	51	53,00	2,3
	Nuc	Primários	17	17	18	18	16	17,20	0,8
		Total	46	48	45	49	48	47,20	1,6
1,0%FeSi7 5	Sup	Primários	23	19	20	23	16	20,2	2,9
		Total	49	49	53	52	52	51,0	1,9
	MR	Primários	19	14	17	20	21	18,2	2,8
		Total	52	53	57	50	56	53,6	2,9
	Nuc	Primários	17	17	17	18	22	18,2	2,2
		Total	55	48	51	52	53	51,8	2,6
1%FeSiMg	Sup	Primários	23	25	23	21	23	23,0	1,4

Continuação anexo 6

		Total	53	52	55	53	50	52,6	1,8
		Primários	14	17	17	16	15	15,8	1,3
		Total	58	56	57	54	52	55,4	2,4
	MR	Primários	17	17	15	15	17	16,2	1,1
		Total	50	54	52	53	56	53,0	2,2
	Nuc								
1%FeTi	Sup	Primários	2	3	3	4	2	2,8	0,8
		Total	50	50	48	51	48	49,4	1,3
		TiC	1	1	2	0	0	0,8	0,8
	MR	Primários	2	3	3	4	4	3,2	0,8
		Total	37	39	40	42	42	40,0	2,1
		TiC	0	1	0	2	0	0,6	0,9
	Nuc	Primários	4	4	5	5	6	4,8	0,8
		Total	42	43	45	44	41	43,0	1,6
		TiC	2	0	1	1	0	0,8	0,8

## ANEXO 7

Quantidade de carbonetos primários por  $\text{mm}^2$ , das amostras sem e com os candidatos à inoculantes.

Amostr a	Posi- ção	Número de Leituras										Média Cto/m $\text{m}^2$	$\sigma$
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Sem Inocula nte	Sup	68,2	63,9	68,2	65,3	69,6	72,4	68,2	65,3	61,1	55,4	65,8	4,8
	MR	3,1	3,4	3,2	3,1	3,2	3,5	3,6	2,9	3,0	2,6	3,2	0,3
	Núc	2,6	2,5	2,8	3,2	2,8	2,3	1,9	1,7	2,3	2,7	2,5	0,5
1,0% Al	Sup	72,4	51,1	98,0	39,8	71,0	75,3	41,2	59,7	39,8	42,6	59,1	19,7
	MR	22,7	32,7	29,8	22,7	31,2	27,0	31,2	18,5	31,2	45,4	29,3	7,4
	Núc	25,6	42,6	34,1	29,8	35,5	31,2	35,5	29,8	39,8	25,6	33,0	5,6
1,0% CaSi	Sup	303, 9	306,8	245,7	252,8	286,9	247,1	328,1	348,0	230,1	269,9	281,9	39,2
	MR	107, 9	132,1	106,5	156,2	188,9	200,3	153,4	193,2	143,4	196,0	157,8	35,7
	Núc	257, 1	127,8	119,3	136,3	264,2	275,5	107,9	127,8	224,4	150,5	179,1	67,7
1,0% FeSi75	Sup	100, 8	99,4	68,2	71,0	65,3	68,2	82,4	63,9	69,6	72,4	76,1	13,6
	MR	58,2	54,0	48,3	39,8	46,9	45,4	36,9	39,8	48,3	46,9	46,4	6,5
	Núc	39,8	48,3	35,5	56,8	45,4	36,9	44,0	58,2	62,5	45,4	47,3	9,2
1,0% FeSiM g	Sup	93,7	79,5	59,7	88,1	110,8	76,7	63,9	136,3	96,6	103,7	90,9	22,9
	MR	63,9	44,0	71,0	93,7	61,1	79,5	103,7	92,3	55,4	41,2	70,6	21,4
	Núc	56,8	44,0	45,4	54,0	48,3	41,2	51,1	65,3	41,2	39,8	48,7	8,2
1,0% FeTi	Sup	9,9	7,7	8,8	8,4	6,7	6,3	9,2	7,0	6,7	7,0	7,8	1,2
	MR	7,0	8,8	8,1	9,2	7,0	7,4	7,4	6,3	7,0	8,1	7,6	0,9
	Núc	6,7	6,3	9,2	5,3	7,0	4,6	5,3	5,6	4,6	7,4	6,2	1,4

## ANEXO 8

Tamanho (comprimento e largura) dos carbonetos primários  $M_7C_3$  sem e com adição no molde dos candidatos à inoculantes.

Sem Inoculante ( $\mu m$ )									
Leitura	Superfície			Meio Raio			Núcleo		
	Comprimento	Largura	Fator Forma	Comprimento	Largura	Fator Forma	Comprimento	Largura	Fator Forma
1	136,7	29,4	4,6	387,4	89,3	4,3	612,9	141,7	4,3
2	145	34,2	4,2	1017	109,4	9,3	964,5	76,4	12,6
3	76,5	29,6	2,6	1284	67,2	19,1	550	85,6	6,4
4	375,2	41	9,2	574,1	73,1	7,9	388,8	78,5	5
5	83,2	46,9	1,8	399,7	73,1	5,5	289,7	89,5	3,2
6	323,6	37,4	8,6	270,6	50,1	5,4	1417,5	53	26,7
7	86,1	40	2,2	301,1	61,4	4,9	1351,2	56,6	23,9
8	106,2	27,6	3,8	434,3	59,6	7,3	351,6	94,9	3,7
9	110,7	33,9	3,3	721,9	62,3	11,6	630,6	68,2	9,2
10	98,9	28,9	3,4	277	94,2	2,9	445,7	66,1	6,7
11	69,2	37,5	1,8	801,3	58,4	13,7	1200,1	62,4	19,2
12	52,1	27,7	1,9	1003	66,1	15,2	1145,3	84,8	13,5
13	118,4	29,8	4	1683	89,6	18,8	432,4	76,5	5,7
14	356,9	36,3	9,8	389	70,8	5,5	275,8	61,8	4,5
15	365,1	29,3	12,5	257,2	78,9	3,3	921	80,9	11,4
16	122,6	37,1	3,3	730,1	81,8	8,9	1029,2	75,2	13,7
17	68,9	27,5	2,5	1541	108,9	14,2	466,5	40,9	11,4
18	322,9	37,6	8,6	959,2	42,1	22,8	796,5	71,1	11,2
19	77,2	32,4	2,4	483,6	96,5	5	506,5	77,9	6,5
20	42,1	37,7	1,1	176,8	83,6	2,1	420,1	69,4	6,1
21	214,9	26,3	8,2	744,8	65,3	11,4	1966,5	93,8	21
22	54,4	28,1	1,9	1234	50,8	24,3	1300,3	59,6	21,8
23	303,2	21,9	13,9	1863	57,1	32,6	434,3	69,7	6,2

Continuação anexo 8 – Amostra sem inoculante

24	224,3	28,3	7,9	1126	69,2	16,3	142,2	39,5	3,6
25	50,1	29,4	1,7	382,3	52,1	7,3	180,1	63,6	2,8
26	164,2	33,5	4,9	290,7	50,8	5,7	354,9	76,5	4,6
27	187,6	27	6,9	254	79,5	3,2	393,9	43,7	9
28	396,9	25,7	15,5	413,6	96,3	4,3	347,4	78,1	4,4
29	77,3	36,8	2,1	304,1	69,2	4,4	923,6	55,8	16,6
30	160,2	37,4	4,3	463,2	84,7	5,5	1422,7	74,2	19,2
31	56,6	31,8	1,8	711,8	58,8	12,1	758,7	35,4	21,4
32	63,4	27,9	2,3	469,2	64,7	7,3	495,2	77	6,4
33	175,7	41	4,3	423,5	88,2	4,8	413	71,1	5,8
34	173,6	26	6,7	572,2	71,6	8	915,9	54,2	16,9
35	115,8	37,5	3,1	466,7	77,9	6	634,3	130,6	4,9
36	79,5	38,2	2,1	369,8	83	4,5	854,1	78,5	10,9
37	75,1	29,4	2,6	590,3	56,6	10,4	291,9	64,8	4,5
38	91,4	30,9	3	256,7	62,4	4,1	595	58,8	10,1
39	100,2	28,6	3,5	344,6	65,1	5,3	1967,3	79,2	24,8
40	67,9	24,4	2,8	294	73,8	4	544,8	61,2	8,9
41	95,8	32,3	3	2106	85,6	24,6	339,5	72,1	4,7
42	36,8	30,3	1,2	2019	83,7	24,1	1531	58,6	26,1
43	49,8	29,4	1,7	282,4	76,5	3,7	584,1	76,7	7,6
44	112,8	23	4,9	601,8	69,9	8,6	617,7	81,1	7,6
45	58,2	33,5	1,7	279,2	40	7	670	105,3	6,4
46	222,4	15,5	14,4	526,5	104,3	5	736,3	89,5	8,2
47	66,5	27,3	2,4	413,3	77,2	5,4	1600,2	85,3	18,8
48	82,9	41,9	2	354	78,9	4,5	582,9	87,4	6,7
49	131,7	20,6	6,4	263,3	107,9	2,4	488,3	110,5	4,4
50	123,8	22,8	5,4	1266	85,6	14,8	1003,9	85,3	11,8
51	119,2	28,6	4,2	1439	82,9	17,4	521,8	84,3	6,2
52	110,9	31,8	3,5	239,1	64,8	3,7	737	78,1	9,4
53	116,6	35,1	3,3	460,6	54,1	8,5	308,8	94,9	3,3



Continuação anexo 8 – Amostra sem inoculante

54	208,4	36,5	5,7	543,4	63,5	8,6	488,3	78,5	6,2
55	168,4	16,8	10	450,1	50	9	329,6	87,3	3,8
56	108,4	37,8	2,9	1062	85,3	12,5	1380,1	123,7	11,2
57	96,1	29,6	3,2	234,9	64,2	3,7	464,1	61,2	7,6
58	71,4	31	2,3	814,3	89	9,1	952,8	66,6	14,3
59	55,7	26,3	2,1	256,3	50,3	5,1	468,2	69,4	6,7
60	46,3	33,8	1,4	290,7	86,6	3,4	384,8	64,8	5,9
61	60,5	32,9	1,8	908,6	67,1	13,5	967	69,7	13,9
62	91,3	26,7	3,4	340,2	99,8	3,4	1368	117,5	11,6
63	54,4	27	2	1862	67,9	27,4	1234,6	114,2	10,8
64	56,1	30,9	1,8	494,5	83,2	5,9	1043,2	81,3	12,8
65	175,2	28,4	6,2	395,7	78,3	5,1	646,4	77,4	8,4
66	210,8	38,2	5,5	510,7	67,7	7,5	1275,3	114,2	11,2
67	188,7	28,7	6,6	382,7	79	4,8	393,7	92,4	4,3
68	88,6	35,5	2,5	305,1	66,7	4,6	819,6	86,5	9,5
69	118,6	24,8	4,8	700,9	118,3	5,9	397,3	84,9	4,7
70	76,3	30,2	2,5	948,2	62,5	15,2	1924,7	113,5	17
71	98,6	32,6	3	432,3	91,9	4,7	709,1	94,9	7,5
72	70,6	34,6	2	412	80,8	5,1	765,4	60	12,8
73	107	31	3,5	386,9	88,3	4,4	440,3	88,5	5
74	125,8	34,2	3,7	451,5	77	5,9	2545,6	75,6	33,7
75	133,1	34	3,9	683,8	67,7	10,1	1724,7	93,5	18,5
76	216,1	30,5	7,1	428,6	102,1	4,2	342,3	77,4	4,4
77	97,6	41,8	2,3	1481	70,7	20,9	320,7	54,2	5,9
78	119,5	31,7	3,8	1037	93,4	11,1	1292,3	65,3	19,8
79	157,3	47,5	3,3	1497	71,1	21	332,7	61,8	5,4
80	125,8	29,1	4,3	1120	70,2	16	623,5	88,3	7,1
81	48,4	30,3	1,6	349,9	79,5	4,4	2133,4	55,3	38,6
82	91,4	35,1	2,6	378,1	67,2	5,6	391	32,9	11,9
83	144,8	30,6	4,7	305,9	68,9	4,4	3323,2	64,5	51,5

Continuação anexo 8 – Amostra sem inoculante

84	153,5	36,8	4,2	481,2	56,5	8,5	435,5	68,4	6,4
85	143,7	41,4	3,5	617,6	55,8	11,1	581,1	91,4	6,4
86	328,7	34,3	9,6	903	94,2	9,6	526,2	64,5	8,2
87	174,7	48,9	3,6	487,8	83	5,9	304,6	69,9	4,4
88	91	31,8	2,9	650,2	78,3	8,3	608	102,7	5,9
89	153,5	31,5	4,9	230,6	85,3	2,7	443,4	85,3	5,2
90	88,5	42,6	2,1	208,3	65,8	3,2	975,7	97,4	10
91	159,5	38,3	4,2	401,4	124,8	3,2	1746,5	105,3	16,6
92	116,5	32,7	3,6	786,5	80,3	9,8	880,3	80	11
93	156,7	37,7	4,2	430,4	60,3	7,1	975	92,3	10,6
94	72,4	34,3	2,1	2347	96,5	24,3	538,1	81,9	6,6
95	152,8	40,2	3,8	1179	70,7	16,7	642,2	101,9	6,3
96	202,6	32,7	6,2	658,9	90	7,3	331,4	104,4	3,2
97	53,5	34,9	1,5	583,3	71,6	8,1	581,6	98,9	5,9
98	110,6	32,6	3,4	922,6	92,3	10	1137,1	96,3	11,8
99	115,8	28,3	4,1	1633	110,2	14,8	2038,6	97,4	20,9
100	91,5	27	3,4	1801	108,8	16,5	801,4	96,5	8,3

## Continuação anexo 8 – Amostra com alumínio

1,0% Alumínio (µm)									
Leitura	Superfície			Meio Raio			Núcleo		
	Compri mento	Largura	Fator de Forma	Compri mento	Largura	Fator Forma	Compri mento	Largura	Fator Forma
1	211,5	43,7	4,8	225,7	85,3	2,6	96,9	71,9	1,3
2	48,7	38,4	1,3	177,2	82,7	2,1	190,1	96	2
3	67,3	50,9	1,3	79,3	79,5	1	199	54,9	3,6
4	87,1	47,7	1,8	246,5	31,2	7,9	83,5	27,1	3,1
5	90	45,7	2	137,5	76,4	1,8	105,9	61,8	1,7
6	82,5	41,5	2	195,6	47,9	4,1	130,3	66,9	1,9
7	148,5	39,7	3,7	63,3	35,3	1,8	131,4	59,3	2,2
8	83,1	51,5	1,6	83,6	38,3	2,2	179,5	65,3	2,7
9	76,2	51,2	1,5	87,6	43	2	146,3	82,4	1,8
10	227,7	37,5	6,1	77,4	65,9	1,2	76,3	45,7	1,7
11	159,6	31,4	5,1	109,3	81	1,3	305,2	85,7	3,6
12	109,2	46,9	2,3	40,5	41,2	1	120	31,2	3,8
13	84,1	43	2	107,1	47,9	2,2	113,8	68,6	1,7
14	110,1	50,4	2,2	82,3	55,9	1,5	155,5	64,9	2,4
15	157,5	47	3,3	102,2	75,1	1,4	242,7	66,3	3,7
16	155,8	29,3	5,3	751,7	97,1	7,7	295,6	45,6	6,5
17	69,9	45,9	1,5	161,2	46,9	3,4	217,8	54,2	4
18	65,5	33,7	1,9	75,5	60,4	1,3	254,1	66,1	3,8
19	55,1	44,2	1,2	79,2	80,3	1	86	78,6	1,1
20	61,6	30,7	2	94,1	37,5	2,5	92,9	63,2	1,5
21	60,5	53,6	1,1	63,7	77,9	0,8	64,7	41,2	1,6
22	71,2	54,4	1,3	65,8	49	1,3	221,5	49,1	4,5
23	97,5	47,4	2,1	43,3	44,9	1	59,7	39,6	1,5
24	96,5	37,9	2,5	106	28	3,8	137,9	49,3	2,8
25	87,2	37,3	2,3	97,3	52,9	1,8	108	49,3	2,2
26	74,1	46,3	1,6	38,3	44,1	0,9	220	47,5	4,6

Continuação anexo 8 – Amostra com alumínio

27	102,3	56,5	1,8	64,8	35,8	1,8	125,6	56,4	2,2
28	88,6	48,7	1,8	38,3	30	1,3	129,3	40,6	3,2
29	103,3	59	1,8	67,2	33,9	2	105,3	20,4	5,2
30	60,5	45,7	1,3	53,3	51,5	1	88,4	47,8	1,8
31	60,7	35,7	1,7	122,4	47,1	2,6	79,4	39,8	2
32	230,4	55,1	4,2	126,3	70,7	1,8	104,6	30,9	3,4
33	87,1	74,3	1,2	91,2	32,4	2,8	68	38,5	1,8
34	292,2	47,8	6,1	171,3	26,3	6,5	713	38	18,8
35	213,1	53,2	4	106,7	31,7	3,4	98,5	26,5	3,7
36	93,7	58,3	1,6	330,9	73	4,5	209,8	61,6	3,4
37	83,2	42,2	2	104,2	47,4	2,2	50	36,3	1,4
38	97,5	58,7	1,7	65,6	37,5	1,7	142,1	40,4	3,5
39	69,9	36,5	1,9	56,8	49,6	1,1	110,3	35,8	3,1
40	90,2	58,7	1,5	926,3	44,5	20,8	64,6	36,4	1,8
41	107,2	47,6	2,3	133,5	53,9	2,5	176	48,9	3,6
42	197,5	46,3	4,3	99,4	36,3	2,7	65,1	31,7	2,1
43	60,8	41,3	1,5	110,3	55,9	2	44,1	39,7	1,1
44	186,8	40,7	4,6	193,7	42,3	4,6	90,3	42,1	2,1
45	108,5	46,1	2,4	112	37,8	3	62,3	30,3	2,1
46	225,7	59,9	3,8	101,3	44,7	2,3	90,8	43,9	2,1
47	69,3	41,1	1,7	57,2	37,4	1,5	50,3	47,9	1,1
48	85,5	42,9	2	188,1	52	3,6	77,6	51,5	1,5
49	127,3	48,2	2,6	133,9	40,4	3,3	139,7	55,9	2,5
50	105,5	39,7	2,7	113,1	47,5	2,4	216,9	52,2	4,2
51	110,3	42,7	2,6	120	42,7	2,8	192,2	40	4,8
52	83,9	34,3	2,4	135,5	51,3	2,6	115,1	29,4	3,9
53	45	29,4	1,5	56	35,8	1,6	167,6	25,4	6,6
54	60	28,9	2,1	87,1	35	2,5	55,1	40	1,4
55	57,4	29,6	1,9	202,9	43,9	4,6	76,4	59,3	1,3
56	36,8	36,4	1	56,8	36,8	1,5	73,6	53	1,4

Continuação anexo 8 – Amostra com alumínio

57	82,2	24,7	3,3	72,1	45,7	1,6	112,1	53	2,1
58	44,5	26,3	1,7	241	49,3	4,9	53,3	28,6	1,9
59	68,4	32,9	2,1	54	37,2	1,5	76,5	35,6	2,2
60	67,7	31,8	2,1	119,5	32,7	3,7	57,4	39,1	1,5
61	113,5	31,7	3,6	86,3	47,4	1,8	60,9	29,6	2,1
62	69,1	34	2	137	47,1	2,9	69,7	52,5	1,3
63	49,3	30,9	1,6	64,7	44,3	1,5	157,5	67,6	2,3
64	112	25,4	4,4	47,4	32,7	1,5	111,3	46,9	2,4
65	71,2	27,1	2,6	41,4	34,2	1,2	131,3	37,5	3,5
66	90,1	39,6	2,3	41,4	29,8	1,4	69,1	47,4	1,5
67	137,2	46,4	3	126,9	36,4	3,5	191,5	22,5	8,5
68	72,3	38,9	1,9	189,2	51,6	3,7	57,4	29,8	1,9
69	80,6	24,7	3,3	130,6	52,4	2,5	60,9	58,8	1
70	73,4	29	2,5	197,9	43,3	4,6	49,8	42,7	1,2
71	109,5	35,4	3,1	56,5	34,4	1,6	69,1	33,2	2,1
72	131,2	29,4	4,5	120,1	48,1	2,5	52,7	60,3	0,9
73	102,3	21,4	4,8	121,8	36,9	3,3	106,4	22,1	4,8
74	108,8	15	7,3	53,4	31	1,7	99,1	22,5	4,4
75	64,7	28	2,3	35,6	32	1,1	243,1	43,4	5,6
76	89,2	31,2	2,9	131,6	45,7	2,9	133,2	59,9	2,2
77	191,5	30,3	6,3	63,2	43,4	1,5	91,5	52,9	1,7
78	42,1	20,4	2,1	125,1	39,9	3,1	86,9	73	1,2
79	50,5	28,1	1,8	116,8	40,5	2,9	78	40,6	1,9
80	73	22,1	3,3	56,4	38,8	1,5	84,8	36,3	2,3
81	117,8	43,6	2,7	358,5	48,4	7,4	101,7	45,1	2,3
82	108,5	34,6	3,1	253,2	56,8	4,5	162,7	41,8	3,9
83	89,8	46,7	1,9	113,4	34	3,3	86,9	46,5	1,9
84	54,7	28	2	228,8	45,3	5	58,8	38,7	1,5
85	269,4	76,8	3,5	226,8	45,5	5	219	47,5	4,6
86	56,4	58,5	1	92,7	42,8	2,2	223,7	45,4	4,9

Continuação anexo 8 – Amostra com alumínio

87	116,6	38,3	3	107,7	32,7	3,3	129,1	54	2,4
88	64,8	54,9	1,2	86,4	52,8	1,6	126,5	41,2	3,1
89	121,7	47,6	2,6	74,3	28	2,7	734,2	36,8	20
90	206,8	53,7	3,9	112,3	57,9	1,9	196	66,5	2,9
91	138,8	68,4	2	134,4	65,6	2	180,9	36,8	4,9
92	157,7	50,1	3,1	88	44,9	2	111,3	51,5	2,2
93	180,9	42,7	4,2	72,1	39,7	1,8	146,7	42,1	3,5
94	143,7	47,5	3	88,2	33	2,7	57,3	39,6	1,4
95	57,1	39,6	1,4	113,9	42,1	2,7	111,3	87,3	1,3
96	99,4	50,6	2	57,6	35,5	1,6	81,2	57,3	1,4
97	107,2	59,7	1,8	85,1	35,2	2,4	229,7	47,6	4,8
98	76,2	60,6	1,3	58,8	43	1,4	146,2	36,9	4
99	52,6	38,3	1,4	60,3	34,5	1,7	96,4	40,9	2,4
100	88,1	38,8	2,3	62,4	45,3	1,4	94,2	40,4	2,3

## Continuação anexo 8 – Amostra com CaSi

1,0% CaSi (µm)									
Leitura	Superfície			Meio Raio			Núcleo		
	Comprimento	Largura	Fator Forma	Comprimento	Largura	Fator Forma	Comprimento	Largura	Fator Forma
1	40,1	29,8	1,3	40,0	41,5	1,0	50,2	37,5	1,3
2	49,3	35,8	1,4	42,4	42,4	1,0	59,2	35,8	1,7
3	30,4	25,0	1,2	36,7	27,2	1,4	51,6	33,8	1,5
4	27,0	19,6	1,4	65,9	29,4	2,2	55,6	28,1	2,0
5	36,8	25,8	1,4	45,0	25,6	1,8	82,9	40,0	2,1
6	44,1	27,5	1,6	40,1	23,3	1,7	43,0	32,6	1,3
7	50,5	23,4	2,2	40,3	16,8	2,4	60,1	46,1	1,3
8	25,4	24,4	1,0	30,4	22,9	1,3	76,8	17,7	4,3
9	28,7	20,6	1,4	36,3	27,9	1,3	51,7	29,4	1,8
10	38,1	21,1	1,8	49,1	25,9	1,9	41,9	25,4	1,6
11	26,5	20,5	1,3	36,5	30,3	1,2	37,5	22,5	1,7
12	39,8	23,5	1,7	39,8	26,7	1,5	31,8	22,9	1,4
13	27,3	23,5	1,2	27,5	18,3	1,5	46,4	31,4	1,5
14	37,9	28,4	1,3	53,2	30,1	1,8	41,0	25,7	1,6
15	21,3	19,9	1,1	74,8	21,3	3,5	49,3	30,0	1,6
16	43,1	25,5	1,7	58,4	24,2	2,4	91,6	23,9	3,8
17	29,5	28,9	1,0	48,0	23,0	2,1	36,8	25,0	1,5
18	30,3	27,1	1,1	28,4	14,1	2,0	80,9	25,0	3,2
19	79,2	26,5	3,0	27,2	17,5	1,6	67,2	17,9	3,8
20	33,3	26,8	1,2	69,7	28,0	2,5	56,2	20,6	2,7
21	45,4	23,1	2,0	30,8	24,8	1,2	71,6	30,3	2,4
22	24,3	17,6	1,4	26,8	25,1	1,1	53,5	39,6	1,4
23	53,4	27,4	2,0	33,9	23,1	1,5	55,3	37,1	1,5
24	38,0	27,1	1,4	34,3	32,0	1,1	58,5	29,0	2,0
25	26,0	25,7	1,0	41,1	25,6	1,6	41,9	29,2	1,4
26	33,3	30,6	1,1	32,7	26,0	1,3	52,9	33,9	1,6

Continuação anexo 8 – Amostra com CaSi

27	48,5	31,5	1,5	41,3	28,6	1,4	51,6	35,6	1,5
28	44,4	29,6	1,5	30,5	19,2	1,6	56,0	29,4	1,9
29	55,6	27,7	2,0	28,7	18,7	1,5	47,4	33,9	1,4
30	24,0	23,7	1,0	35,8	17,2	2,1	41,3	32,4	1,3
31	34,9	34,0	1,0	27,5	26,0	1,1	42,9	27,1	1,6
32	47,1	33,5	1,4	29,7	24,8	1,2	47,1	22,5	2,1
33	39,7	30,2	1,3	43,3	26,3	1,6	49,9	31,0	1,6
34	25,6	25,0	1,0	40,0	30,0	1,3	36,8	31,0	1,2
35	37,0	31,9	1,2	35,5	28,3	1,3	50,0	32,4	1,5
36	27,2	24,3	1,1	45,0	34,2	1,3	54,9	39,8	1,4
37	25,5	22,4	1,1	37,5	27,5	1,4	43,3	31,8	1,4
38	27,8	31,4	0,9	31,0	25,9	1,2	57,4	54,4	1,1
39	37,2	28,4	1,3	37,6	25,0	1,5	55,4	21,1	2,6
40	29,6	21,4	1,4	36,2	18,3	2,0	59,6	39,2	1,5
41	37,6	23,9	1,6	37,2	20,4	1,8	70,1	35,4	2,0
42	38,5	20,9	1,8	24,8	20,3	1,2	50,3	35,0	1,4
43	33,9	23,5	1,4	50,8	39,5	1,3	48,5	34,3	1,4
44	48,1	35,2	1,4	52,0	28,8	1,8	44,9	33,6	1,3
45	43,5	24,1	1,8	62,5	20,9	3,0	146,0	27,1	5,4
46	42,7	30,7	1,4	34,5	17,1	2,0	38,3	38,5	1,0
47	44,9	40,5	1,1	49,3	27,2	1,8	42,6	32,4	1,3
48	42,1	30,6	1,4	26,9	22,2	1,2	51,6	35,3	1,5
49	48,9	38,7	1,3	36,0	25,9	1,4	103,6	41,6	2,5
50	52,7	42,4	1,2	30,0	16,5	1,8	60,5	42,8	1,4
51	29,1	25,0	1,2	25,1	14,6	1,7	45,0	21,9	2,1
52	34,3	16,5	2,1	44,2	24,6	1,8	36,9	28,0	1,3
53	34,4	21,9	1,6	57,5	30,7	1,9	57,4	29,4	2,0
54	60,4	26,5	2,3	49,9	45,4	1,1	68,7	29,7	2,3
55	47,1	36,8	1,3	36,9	33,8	1,1	36,2	28,4	1,3
56	40,5	33,8	1,2	31,9	30,6	1,0	82,1	28,3	2,9



Continuação anexo 8 – Amostra com CaSi

57	47,7	25,9	1,8	29,4	30,2	1,0	47,1	41,0	1,1
58	33,2	28,6	1,2	33,3	21,1	1,6	33,9	28,9	1,2
59	44,4	38,8	1,1	33,3	23,1	1,4	43,6	29,6	1,5
60	30,9	22,8	1,4	25,9	24,2	1,1	91,2	25,0	3,6
61	28,0	16,2	1,7	32,8	26,5	1,2	45,8	26,5	1,7
62	30,9	19,5	1,6	77,2	17,2	4,5	42,6	23,5	1,8
63	35,9	18,8	1,9	36,9	11,1	3,3	35,3	35,3	1,0
64	32,8	17,5	1,9	56,6	23,9	2,4	48,5	29,4	1,7
65	27,0	13,5	2,0	60,1	25,7	2,3	50,0	32,7	1,5
66	34,9	13,5	2,6	26,3	23,1	1,1	35,6	28,1	1,3
67	23,3	18,8	1,2	36,6	21,6	1,7	89,7	28,1	3,2
68	24,4	19,8	1,2	49,7	21,8	2,3	56,3	36,2	1,6
69	25,7	19,8	1,3	44,3	20,8	2,1	45,0	25,7	1,7
70	62,1	30,5	2,0	41,3	26,4	1,6	51,5	33,8	1,5
71	23,5	22,7	1,0	32,5	14,5	2,2	36,2	33,6	1,1
72	27,6	20,1	1,4	36,6	16,2	2,3	51,8	42,7	1,2
73	42,8	31,8	1,3	41,9	18,8	2,2	53,1	34,7	1,5
74	46,8	28,4	1,6	53,4	35,7	1,5	45,3	39,2	1,2
75	30,2	28,4	1,1	29,4	21,2	1,4	31,0	26,5	1,2
76	61,0	19,9	3,1	35,5	26,0	1,4	36,1	14,7	2,5
77	27,0	20,0	1,4	53,3	43,7	1,2	32,4	27,9	1,2
78	39,7	25,0	1,6	52,1	39,3	1,3	39,8	26,8	1,5
79	27,6	24,9	1,1	35,2	39,2	0,9	51,2	37,6	1,4
80	32,9	29,0	1,1	27,1	20,6	1,3	40,8	24,1	1,7
81	44,7	32,2	1,4	61,0	16,4	3,7	178,6	15,4	11,6
82	31,2	28,1	1,1	29,6	21,7	1,4	58,8	32,4	1,8
83	28,6	25,0	1,1	111,8	17,9	6,3	30,9	23,7	1,3
84	31,5	22,4	1,4	77,9	18,5	4,2	61,4	36,3	1,7
85	48,0	23,5	2,0	60,0	19,4	3,1	60,1	43,5	1,4
86	41,2	26,6	1,5	47,0	29,3	1,6	65,8	46,7	1,4

Continuação anexo 8 – Amostra com CaSi

87	32,7	34,9	0,9	59,2	31,6	1,9	47,1	37,5	1,3
88	53,5	21,4	2,5	63,1	30,5	2,1	44,1	27,9	1,6
89	32,4	30,9	1,0	52,2	25,5	2,1	52,2	37,5	1,4
90	35,7	23,5	1,5	36,3	27,6	1,3	55,1	40,9	1,3
91	34,1	32,3	1,1	37,1	22,4	1,7	55,3	40,9	1,4
92	32,3	25,2	1,3	175,7	15,4	11,4	45,6	31,7	1,4
93	23,4	20,4	1,1	45,6	14,2	3,2	60,6	37,0	1,6
94	36,8	26,6	1,4	42,4	34,2	1,2	44,9	26,2	1,7
95	31,9	28,7	1,1	24,2	21,6	1,1	46,0	34,2	1,3
96	32,6	23,5	1,4	69,9	23,4	3,0	137,4	38,6	3,6
97	40,5	34,0	1,2	54,4	23,7	2,3	54,4	38,2	1,4
98	37,4	25,4	1,5	41,0	25,3	1,6	46,7	29,0	1,6
99	33,2	27,9	1,2	42,7	30,9	1,4	49,0	38,3	1,3
100	36,9	31,4	1,2	46,4	24,6	1,9	29,0	30,3	1,0

## Continuação anexo 8 – Amostra com FeSi75i

1,0% FeSi75 (µm)									
Leitura	Superfície			Meio Raio			Núcleo		
	Compri mento	Largura	Fator Forma	Compri mento	Largura	Fator Forma	Compri mento	Largura	Fator Forma
1	386,7	56,6	6,8	99,6	56,8	1,8	54,2	33,5	1,6
2	212,6	60,7	3,5	79,4	50,0	1,6	78,5	61,4	1,3
3	313,8	41,0	7,7	82,2	41,8	2,0	127,9	34,0	3,8
4	310,5	47,4	6,5	43,0	40,9	1,1	75,1	40,4	1,9
5	132,3	51,6	2,6	125,9	42,7	2,9	59,3	47,4	1,3
6	50,7	41,6	1,2	435,7	56,2	7,8	59,3	40,4	1,5
7	90,3	41,4	2,2	86,9	36,5	2,4	207,4	38,9	5,3
8	130,1	36,8	3,5	127,7	48,2	2,6	45,0	29,1	1,5
9	78,3	48,9	1,6	85,7	50,0	1,7	77,0	43,0	1,8
10	56,3	27,4	2,1	101,5	40,0	2,5	68,1	51,2	1,3
11	64,8	35,8	1,8	77,7	40,0	1,9	40,9	35,9	1,1
12	42,1	35,0	1,2	44,5	43,6	1,0	88,6	33,6	2,6
13	350,6	47,4	7,4	53,5	34,7	1,5	229,7	48,2	4,8
14	125,6	35,4	3,6	66,2	50,1	1,3	101,5	50,0	2,0
15	180,4	38,8	4,6	115,4	51,4	2,2	90,3	50,8	1,8
16	215,3	42,7	5,0	122,7	60,3	2,0	98,8	58,6	1,7
17	64,6	42,9	1,5	67,5	37,8	1,8	62,1	51,2	1,2
18	71,1	34,2	2,1	60,3	32,4	1,9	172,5	50,1	3,4
19	100,0	42,7	2,3	53,1	47,5	1,1	58,8	35,4	1,7
20	140,1	41,0	3,4	87,6	26,6	3,3	164,0	44,8	3,7
21	235,8	51,5	4,6	204,7	31,8	6,4	49,3	47,9	1,0
22	209,6	32,5	6,5	87,4	55,7	1,6	60,0	33,5	1,8
23	526,4	70,6	7,5	92,8	55,8	1,7	189,9	57,4	3,3
24	192,4	47,1	4,1	57,7	45,6	1,3	205,9	48,0	4,3
25	284,2	36,8	7,7	156,2	55,9	2,8	119,2	44,5	2,7
26	228,0	27,9	8,2	78,3	51,6	1,5	191,3	58,8	3,3

Continuação anexo 8 – Amostra com FeSi75i

27	752,0	50,5	14,9	142,3	47,4	3,0	86,4	55,1	1,6
28	86,9	17,1	5,1	74,2	37,7	2,0	67,8	50,2	1,4
29	110,1	13,6	8,1	65,7	46,7	1,4	44,7	36,2	1,2
30	18,6	19,3	1,0	99,8	49,1	2,0	236,1	53,4	4,4
31	23,7	10,4	2,3	159,5	60,0	2,7	62,4	43,3	1,4
32	68,8	18,6	3,7	140,7	42,8	3,3	112,7	23,3	4,8
33	16,9	15,5	1,1	77,1	49,0	1,6	72,2	40,7	1,8
34	18,2	15,1	1,2	64,8	55,7	1,2	245,0	49,9	4,9
35	34,6	24,3	1,4	135,4	40,0	3,4	504,4	47,2	10,7
36	31,0	24,3	1,3	71,0	38,2	1,9	79,0	44,1	1,8
37	26,8	16,2	1,7	61,8	53,3	1,2	61,8	50,0	1,2
38	30,6	21,2	1,4	97,1	38,2	2,5	52,0	37,7	1,4
39	26,3	18,7	1,4	144,2	41,9	3,4	126,6	37,8	3,3
40	22,5	17,5	1,3	198,6	41,6	4,8	84,9	53,3	1,6
41	24,3	15,4	1,6	136,6	47,0	2,9	41,2	38,2	1,1
42	78,7	27,2	2,9	217,8	36,8	5,9	399,2	53,0	7,5
43	160,4	21,2	7,6	123,2	63,9	1,9	142,6	38,8	3,7
44	38,0	19,8	1,9	100,5	44,7	2,3	69,1	41,2	1,7
45	46,7	21,4	2,2	201,6	60,7	3,3	67,7	27,6	2,5
46	31,7	19,2	1,7	89,7	37,8	2,4	304,1	50,0	6,1
47	28,4	18,4	1,5	285,1	32,1	8,9	58,8	41,2	1,4
48	63,3	16,4	3,8	910,5	34,6	26,3	69,1	38,8	1,8
49	126,0	19,5	6,5	48,9	39,5	1,2	51,0	35,5	1,4
50	50,7	28,0	1,8	184,3	46,2	4,0	92,7	45,8	2,0
51	21,4	19,2	1,1	134,8	31,2	4,3	61,2	46,2	1,3
52	38,7	24,9	1,6	116,5	46,9	2,5	79,8	51,5	1,5
53	32,7	16,8	1,9	67,3	47,4	1,4	39,2	38,3	1,0
54	38,4	21,6	1,8	100,9	35,8	2,8	98,9	42,1	2,3
55	76,3	48,6	1,6	430,4	47,5	9,1	66,3	31,4	2,1
56	212,1	23,3	9,1	122,1	42,1	2,9	124,6	33,0	3,8

Continuação anexo 8 – Amostra com FeSi75i

57	113,3	38,2	3,0	95,6	64,5	1,5	92,6	42,6	2,2
58	158,1	50,2	3,2	108,3	31,5	3,4	141,5	53,1	2,7
59	92,8	45,4	2,0	80,9	57,7	1,4	125,3	53,3	2,4
60	77,0	44,2	1,7	101,1	60,6	1,7	390,0	50,3	7,8
61	267,8	33,8	7,9	138,0	37,0	3,7	76,8	29,4	2,6
62	98,5	38,5	2,6	57,5	38,5	1,5	80,3	55,1	1,5
63	262,8	57,4	4,6	132,7	30,9	4,3	156,3	60,3	2,6
64	138,6	35,5	3,9	94,2	53,3	1,8	95,1	56,0	1,7
65	31,2	29,7	1,0	78,3	60,0	1,3	81,5	56,3	1,4
66	67,8	45,0	1,5	37,6	16,9	2,2	83,5	40,0	2,1
67	50,0	28,0	1,8	73,9	21,6	3,4	138,9	57,4	2,4
68	82,0	40,7	2,0	52,3	34,5	1,5	78,9	51,0	1,5
69	72,1	34,4	2,1	42,1	26,6	1,6	242,1	47,1	5,1
70	103,8	35,8	2,9	83,4	26,6	3,1	590,5	44,9	13,2
71	57,4	31,2	1,8	26,0	18,7	1,4	84,4	59,9	1,4
72	109,3	41,6	2,6	37,4	18,4	2,0	50,0	32,4	1,5
73	142,4	25,0	5,7	25,3	22,4	1,1	108,7	70,7	1,5
74	76,3	31,5	2,4	34,7	31,4	1,1	66,2	47,1	1,4
75	94,5	37,2	2,5	40,6	20,1	2,0	70,7	55,1	1,3
76	129,8	42,6	3,0	32,3	14,7	2,2	68,9	26,5	2,6
77	89,1	39,6	2,3	48,6	19,7	2,5	61,8	34,4	1,8
78	90,1	32,7	2,8	30,2	22,1	1,4	88,8	71,6	1,2
79	98,7	28,1	3,5	23,0	15,3	1,5	132,3	69,6	1,9
80	56,2	32,4	1,7	25,7	22,0	1,2	152,3	56,0	2,7
81	72,2	31,8	2,3	22,7	16,4	1,4	96,8	64,9	1,5
82	272,3	52,7	5,2	34,3	23,4	1,5	38,8	27,0	1,4
83	215,9	43,5	5,0	33,0	19,8	1,7	67,9	42,9	1,6
84	71,8	52,0	1,4	40,5	24,7	1,6	118,6	76,5	1,6
85	170,1	36,9	4,6	36,0	18,2	2,0	63,3	47,1	1,3
86	269,7	38,2	7,1	75,7	43,4	1,7	61,9	54,4	1,1

Continuação anexo 8 – Amostra com FeSi75i

87	60,9	38,2	1,6	77,2	44,7	1,7	55,2	50,2	1,1
88	42,9	38,2	1,1	60,6	51,5	1,2	73,5	41,2	1,8
89	61,8	42,7	1,4	85,3	54,4	1,6	45,0	43,5	1,0
90	79,5	38,2	2,1	94,6	45,7	2,1	67,1	59,7	1,1
91	126,2	38,2	3,3	100,2	41,8	2,4	55,1	37,5	1,5
92	110,7	30,3	3,7	81,1	42,6	1,9	89,5	53,0	1,7
93	103,1	41,8	2,5	90,3	42,6	2,1	68,8	55,6	1,2
94	181,6	56,0	3,2	236,6	60,0	3,9	105,7	53,1	2,0
95	170,9	32,3	5,3	117,4	45,3	2,6	151,6	32,4	4,7
96	150,9	47,7	3,2	52,7	50,0	1,1	88,3	48,6	1,8
97	84,3	58,9	1,4	136,0	61,4	2,2	111,5	37,5	3,0
98	76,8	45,0	1,7	85,2	52,0	1,6	443,4	58,4	7,6
99	228,5	32,4	7,1	75,0	50,3	1,5	102,4	68,2	1,5
100	84,1	35,9	2,3	109,2	56,7	1,9	169,1	57,7	2,9

## Continuação anexo 8 – Amostra com FeSiMg

1,0% FeSiMg (µm)									
Leitura	Superfície			Meio Raio			Núcleo		
	Comprimento	Largura	Fator Forma	Comprimento	Largura	Fator Forma	Comprimento	Largura	Fator Forma
1	91,2	27,1	3,4	94,3	28,6	3,3	67,1	14,7	4,6
2	107,9	23,3	4,6	151,6	33,9	4,5	63,5	33	1,9
3	167,8	32,7	5,1	117,7	47,9	2,5	62,9	54,7	1,2
4	125,9	28,6	4,4	79	28,9	2,7	65,7	44,7	1,5
5	75,1	32,5	2,3	35,6	34,5	1	44,1	38	1,2
6	297,5	41,3	7,2	87,6	28,4	3,1	50,8	46,2	1,1
7	156,3	17,7	8,8	52,2	35,6	1,5	62	54,1	1,1
8	324,2	22,5	14,4	234,5	20,6	11,4	53	27,1	2
9	150,8	20,8	7,3	277,3	31,2	8,9	31,7	28,6	1,1
10	1016	27,5	37	66,1	46,9	1,4	28	30,7	0,9
11	469,6	19,6	23,9	1008,9	35,4	28,5	49,1	43,1	1,1
12	210,1	19,1	11	398,1	21,4	18,6	109,2	52,7	2,1
13	155,4	20,5	7,6	234,6	40,6	5,8	89,6	35,6	2,5
14	34	36,8	0,9	179,5	32,9	5,5	99,9	69,1	1,4
15	242,6	32,3	7,5	219,7	36,9	6	76,3	45	1,7
16	29,4	28,1	1	121,8	30,6	4	33,9	51	0,7
17	30,9	26,5	1,2	75,9	25,3	3	43,1	47,4	0,9
18	51	33,3	1,5	82,8	22,3	3,7	131,6	57,2	2,3
19	388,3	34,5	11,3	168,8	26,5	6,4	37,7	42,7	0,9
20	186,6	31,7	5,9	132,4	33,6	3,9	61,4	38,3	1,6
21	221,7	35,8	6,2	214,1	23	9,3	63,3	48	1,3
22	121,5	30,6	4	132,1	33,5	3,9	54,1	49,8	1,1
23	65,3	25,7	2,5	103,1	27	3,8	73,8	44,1	1,7
24	270,6	25	10,8	393,9	35,9	11	55,9	47,4	1,2
25	140,5	32,6	4,3	59,2	34,7	1,7	53,4	34,6	1,5
26	103,2	23,9	4,3	56,2	42,9	1,3	61,8	65,7	0,9

Continuação anexo 8 – Amostra com FeSiMg

27	99,2	29,4	3,4	48,9	23	2,1	59,2	100,6	0,6
28	58,4	26,2	2,2	68,9	46	1,5	48,4	67,3	0,7
29	148,9	36,4	4,1	81,1	39,6	2	57,4	56	1
30	25,8	5,6	4,6	44,1	31,5	1,4	62,4	58,6	1,1
31	7	5,1	1,4	53,9	35,4	1,5	56,4	47,3	1,2
32	25,3	6,2	4,1	107,4	43	2,5	69,7	51	1,4
33	16,6	5,5	3	50,7	40,8	1,2	293,9	54,6	5,4
34	15,2	5	3,1	69,7	50,8	1,4	66,2	67,8	1
35	12,3	4,1	3	106,2	26	4,1	70,4	75,9	0,9
36	8,2	4,6	1,8	51	44,2	1,2	95,7	38,3	2,5
37	15,2	5,1	3	55,9	43,7	1,3	89,5	47,9	1,9
38	33,4	3,7	9	177,9	27,1	6,6	97,8	88,8	1,1
39	70	7,1	9,8	54,4	22,1	2,5	51,4	48,6	1,1
40	45,8	5,9	7,8	33,5	38	0,9	54	48,9	1,1
41	24,5	5,1	4,8	44,7	43,7	1	61,4	72,6	0,8
42	10,4	4,6	2,3	99,2	30,6	3,2	81,3	72,1	1,1
43	17,3	6,9	2,5	41,6	39,1	1,1	53,5	57,8	0,9
44	28,2	5,3	5,4	72,3	44,8	1,6	54,4	41,8	1,3
45	33,9	6,2	5,4	48,2	41,4	1,2	45,4	35,3	1,3
46	28,2	5,2	5,4	48,4	43,9	1,1	41,6	37,2	1,1
47	31,2	4,1	7,6	80	65,1	1,2	44,8	25,1	1,8
48	15,6	5,2	3	62,5	40,6	1,5	48,7	39,2	1,2
49	26,3	5,5	4,7	75,9	38,8	2	55,9	58	1
50	25	5,2	4,8	89,3	45,4	2	74,7	25,7	2,9
51	20,1	5,9	3,4	65,1	57,7	1,1	49,6	51,6	1
52	46,9	8,4	5,6	63,8	53,9	1,2	57,4	72,1	0,8
53	25,7	5	5,1	193	62,5	3,1	64,6	72,6	0,9
54	40,1	2,9	13,8	67,9	44,2	1,5	55,3	86,3	0,6
55	37,2	5,7	6,5	71	17,7	4	63,4	75,9	0,8
56	103,4	4,4	23,7	44,2	32,3	1,4	490,3	55,6	8,8



Continuação anexo 8 – Amostra com FeSiMg

57	12,8	6,6	1,9	47,9	40,7	1,2	99,3	72,2	1,4
58	18,8	6,2	3	48,2	37,7	1,3	102,4	45,7	2,2
59	17	5,3	3,2	86,2	51,2	1,7	68,7	49,1	1,4
60	57,9	23,3	2,5	64,6	45,6	1,4	57,1	58,5	1
61	69,1	27,1	2,5	100,9	66,4	1,5	60,3	50,3	1,2
62	29,4	22,9	1,3	50,8	29,4	1,7	52,4	40,6	1,3
63	103	33	3,1	52,6	40	1,3	57,1	50,7	1,1
64	56,4	32,3	1,7	45,1	31,8	1,4	62,4	55,4	1,1
65	76,6	16,2	4,7	54,7	41,4	1,3	72,2	35,6	2
66	75,4	24,5	3,1	54,4	31	1,8	132,3	55,1	2,4
67	52,5	23,9	2,2	53	37,5	1,4	65,5	48	1,4
68	83,3	22,1	3,8	76,8	42,4	1,8	111,3	44,1	2,5
69	59,6	18,8	3,2	55,3	40,6	1,4	96,3	23,8	4,1
70	47,4	16,2	2,9	47	46,2	1	64,2	73	0,9
71	34,7	21,7	1,6	51,6	51,6	1	53,7	42,4	1,3
72	53,9	15,4	3,5	54,5	42,7	1,3	40,9	33,9	1,2
73	44,3	25,7	1,7	86,8	28	3,1	49	51	1
74	51,5	33,6	1,5	48,9	34	1,4	87,1	33,5	2,6
75	69,3	17,1	4	41,3	50	0,8	53,3	40,4	1,3
76	42,8	15,8	2,7	43,1	33,9	1,3	58,5	71,7	0,8
77	130,2	30,9	4,2	47,6	48,2	1	77,4	107,4	0,7
78	56,4	27,6	2	37,2	33	1,1	46,5	56,4	0,8
79	39,7	17,6	2,3	75,1	54,4	1,4	93,7	52,7	1,8
80	30,3	26,5	1,1	47,4	48,2	1	47,4	47,9	1
81	77,9	20	3,9	40,9	27,1	1,5	42,1	26,8	1,6
82	72,6	10,6	6,9	53,3	54,9	1	53,1	35,8	1,5
83	43,9	33,3	1,3	67,7	72,3	0,9	52,7	58	0,9
84	91,5	19,8	4,6	62	83,7	0,7	72,6	45,9	1,6
85	64,2	28,3	2,3	48,5	36,4	1,3	117,9	63,8	1,8
86	66,3	20,9	3,2	50	57,5	0,9	56,8	63,5	0,9

Continuação anexo 8 – Amostra com FeSiMg

87	123,5	22,1	5,6	164,5	43,9	3,7	107,5	46,9	2,3
88	95,1	29	3,3	56,4	52	1,1	71,6	60,7	1,2
89	39,6	35,4	1,1	94	41,5	2,3	59,9	70,1	0,9
90	51,2	26,5	1,9	33	53,9	0,6	82,7	76,7	1,1
91	44,5	20,8	2,1	36,4	49,8	0,7	60,6	66,6	0,9
92	36,8	15,6	2,4	41	54,6	0,8	43	44,3	1
93	42,6	22,3	1,9	44,1	56,4	0,8	56,8	60,3	0,9
94	44,7	23,3	1,9	53,1	55,9	1	60,9	65,5	0,9
95	23,6	14,7	1,6	51,5	54,2	0,9	68,6	31,5	2,2
96	129,1	35,5	3,6	35,6	43,5	0,8	69,8	54,1	1,3
97	56,6	29	2	29,2	34,3	0,9	144,3	69,4	2,1
98	31,2	30,3	1	41,6	41,3	1	61,6	35,9	1,7
99	39,7	21,4	1,9	51,8	40	1,3	45,7	22,8	2
100	66,5	23	2,9	32,4	39,8	0,8	49,8	33,5	1,5

## Continuação anexo 8 – Amostra com FeTi

1,0% FeTi ( $\mu\text{m}$ )									
Leitura	Superfície			Meio Raio			Núcleo		
	Comprimento	Largura	Fator Forma	Comprimento	Largura	Fator Forma	Comprimento	Largura	Fator Forma
1	254,6	18,5	13,8	76,1	31,4	2,4	166,1	26,4	6,3
2	231,6	23,6	9,8	141,4	26,4	5,4	130,2	28,0	4,7
3	288,3	15,9	18,1	104,3	33,6	3,1	537,6	23,0	23,3
4	85,1	19,2	4,4	129,9	18,9	6,9	598,9	27,8	21,5
5	98,4	28,5	3,5	183,3	29,5	6,2	402,6	10,6	37,9
6	117,1	19,7	6,0	91,1	26,4	3,5	53,2	26,5	2,0
7	49,6	25,0	2,0	97,3	36,5	2,7	72,9	23,8	3,1
8	61,3	16,5	3,7	60,8	26,7	2,3	90,9	23,8	3,8
9	138,1	22,5	6,1	132,5	20,9	6,4	174,1	29,5	5,9
10	76,7	13,6	5,6	89,9	33,6	2,7	56,1	17,7	3,2
11	150,8	16,0	9,4	146,2	23,0	6,3	106,2	33,6	3,2
12	85,1	18,0	4,7	75,4	21,3	3,5	142,7	14,7	9,7
13	179,2	17,8	10,1	212,9	23,8	9,0	110,9	29,1	3,8
14	141,2	20,1	7,0	58,8	19,8	3,0	137,6	25,4	5,4
15	58,3	19,8	2,9	162,3	33,0	4,9	87,6	37,5	2,3
16	134,2	22,2	6,1	105,0	25,0	4,2	118,0	17,7	6,7
17	100,3	33,1	3,0	186,6	25,2	7,4	64,7	33,6	1,9
18	278,8	24,2	11,5	163,6	27,8	5,9	94,4	26,4	3,6
19	236,3	13,9	17,0	87,7	27,2	3,2	90,3	23,0	3,9
20	229,0	33,7	6,8	70,9	23,8	3,0	90,2	15,9	5,7
21	131,3	25,1	5,2	81,6	23,0	3,5	88,4	20,6	4,3
22	58,4	33,4	1,7	339,6	26,5	12,8	91,5	23,6	3,9
23	99,1	18,0	5,5	83,1	35,4	2,3	63,3	19,8	3,2
24	40,8	41,3	1,0	56,0	23,6	2,4	106,8	20,6	5,2
25	50,1	21,3	2,4	103,3	23,6	4,4	97,4	23,8	4,1

Continuação anexo 8 – Amostra com FeTi

26	84,9	37,0	2,3	136,0	20,9	6,5	216,6	17,9	12,1
27	51,1	20,1	2,5	224,8	29,5	7,6	76,5	35,5	2,2
28	75,9	21,1	3,6	154,9	27,2	5,7	75,6	21,3	3,6
29	252,2	26,7	9,4	140,1	30,4	4,6	86,0	20,9	4,1
30	324,1	12,7	25,5	469,1	27,2	17,2	83,4	18,9	4,4
31	115,0	28,0	4,1	70,4	23,8	3,0	51,5	17,7	2,9
32	54,4	31,9	1,7	111,5	41,0	2,7	62,5	23,8	2,6
33	97,9	22,9	4,3	62,0	25,2	2,5	167,0	21,5	7,8
34	98,8	32,6	3,0	152,3	23,6	6,5	363,0	19,8	18,3
35	127,7	41,8	3,1	176,8	23,8	7,4	44,2	23,0	1,9
36	258,7	27,2	9,5	188,5	21,3	8,9	153,4	20,6	7,4
37	83,1	27,8	3,0	102,4	25,0	4,1	82,8	14,7	5,6
38	41,7	26,4	1,6	213,4	31,4	6,8	423,2	17,7	23,9
39	61,1	20,9	2,9	65,0	37,5	1,7	111,1	25,4	4,4
40	127,9	21,1	6,1	81,2	35,5	2,3	133,6	25,4	5,3
41	70,9	21,0	3,4	108,8	25,4	4,3	73,7	18,7	4,0
42	38,9	20,1	1,9	56,4	37,8	1,5	367,3	27,2	13,5
43	66,3	23,8	2,8	66,3	30,4	2,2	47,3	21,5	2,2
44	88,6	22,9	3,9	59,1	23,6	2,5	84,0	20,6	4,1
45	339,3	26,9	12,6	108,8	26,4	4,1	73,7	27,2	2,7
46	182,6	26,6	6,9	80,6	30,8	2,6	72,9	27,8	2,6
47	325,2	19,2	17,0	227,6	18,7	12,2	68,8	25,4	2,7
48	153,1	19,2	8,0	125,5	21,5	5,8	49,1	21,3	2,3
49	226,7	17,8	12,7	98,2	19,8	5,0	79,4	15,9	5,0
50	97,0	21,9	4,4	61,9	38,3	1,6	88,5	41,1	2,2
51	132,9	29,5	4,5	87,6	23,8	3,7	58,4	26,5	2,2
52	86,4	19,2	4,5	100,9	21,5	4,7	159,5	23,0	6,9
53	49,0	22,3	2,2	413,5	26,5	15,6	194,7	23,8	8,2
54	146,1	18,5	7,9	84,5	23,8	3,6	50,2	14,7	3,4
55	263,7	14,0	18,8	164,4	26,7	6,2	59,7	17,7	3,4

Continuação anexo 8 – Amostra com FeTi

56	114,3	16,5	6,9	133,3	29,5	4,5	146,5	18,7	7,9
57	104,1	18,7	5,6	186,2	29,5	6,3	158,4	15,9	10,0
58	49,5	33,3	1,5	179,9	23,8	7,6	151,1	26,4	5,7
59	139,9	21,1	6,6	182,4	32,6	5,6	180,0	20,6	8,7
60	115,1	24,2	4,8	293,8	23,8	12,4	171,1	23,6	7,3
61	144,8	17,8	8,2	191,6	32,4	5,9	99,8	36,0	2,8
62	119,9	37,6	3,2	103,3	23,6	4,4	63,3	23,8	2,7
63	85,4	22,9	3,7	101,6	37,0	2,7	65,0	20,6	3,1
64	101,3	30,4	3,3	88,5	25,4	3,5	132,7	21,3	6,2
65	97,3	19,8	4,9	150,6	35,4	4,3	47,6	20,9	2,3
66	91,5	22,2	4,1	231,4	19,8	11,7	55,4	25,4	2,2
67	71,9	33,7	2,1	263,8	35,4	7,5	260,9	24,3	10,7
68	129,6	21,8	6,0	186,6	44,2	4,2	85,9	24,3	3,5
69	63,7	28,6	2,2	164,3	39,6	4,2	82,0	23,0	3,6
70	52,8	20,9	2,5	104,3	31,8	3,3	66,9	37,5	1,8
71	70,9	19,8	3,6	76,7	30,4	2,5	142,8	29,5	4,8
72	167,1	25,0	6,7	85,7	29,5	2,9	125,4	29,5	4,3
73	117,4	15,0	7,8	85,7	22,5	3,8	163,6	23,8	6,9
74	95,3	26,4	3,6	137,2	28,0	4,9	121,6	27,2	4,5
75	56,7	26,4	2,2	68,4	26,5	2,6	75,1	33,4	2,3
76	172,0	34,4	5,0	70,4	30,4	2,3	128,8	21,3	6,1
77	63,5	25,4	2,5	154,4	25,0	6,2	102,4	44,2	2,3
78	53,2	22,5	2,4	59,4	27,2	2,2	103,2	37,0	2,8
79	86,0	35,5	2,4	54,2	30,4	1,8	75,1	23,0	3,3
80	143,8	34,5	4,2	58,1	23,8	2,4	298,3	25,2	11,8
81	89,6	34,5	2,6	70,9	26,5	2,7	120,5	41,1	2,9
82	83,1	37,8	2,2	85,7	28,0	3,1	79,4	29,2	2,7
83	122,7	14,7	8,3	55,7	25,4	2,2	77,6	26,5	2,9
84	54,2	18,9	2,9	53,2	27,8	1,9	88,5	26,5	3,3
85	61,6	28,0	2,2	122,2	30,1	4,1	120,4	17,7	6,8

Continuação anexo 8 – Amostra com FeTi

86	39,6	17,2	2,3	71,8	23,8	3,0	187,8	18,7	10,1
87	65,0	23,8	2,7	153,6	26,5	5,8	52,8	22,5	2,3
88	116,2	22,5	5,2	159,5	20,9	7,6	75,6	42,2	1,8
89	127,7	27,2	4,7	171,2	23,8	7,2	96,3	19,8	4,9
90	128,1	18,9	6,8	199,0	23,8	8,4	102,2	27,8	3,7
91	65,2	22,5	2,9	115,0	26,5	4,3	60,8	44,9	1,4
92	202,2	21,5	9,4	150,5	20,6	7,3	102,6	28,0	3,7
93	83,4	23,0	3,6	68,4	20,9	3,3	97,0	27,8	3,5
94	69,6	41,9	1,7	210,2	20,6	10,2	72,6	31,4	2,3
95	77,2	30,1	2,6	162,9	20,6	7,9	247,6	24,3	10,2
96	131,9	29,1	4,5	154,6	29,1	5,3	124,2	27,2	4,6
97	46,2	29,1	1,6	158,7	30,4	5,2	262,9	23,8	11,1
98	153,3	27,8	5,5	82,6	23,6	3,5	106,4	21,3	5,0
99	177,6	25,0	7,1	64,9	23,6	2,8	71,4	41,9	1,7
100	77,6	23,8	3,3	106,2	29,5	3,6	133,3	26,5	5,0

## ANEXO 9

Efeito da técnica de adição (panela, molde) e da quantidade de CaSi adicionada na densidade planar (Qtde / mm<sup>2</sup>) dos carbonetos primários M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, na superfície, meio raio e no núcleo das amostras.

Técnica	Adição	Região	Número de leituras - Carbonetos Primário M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> / mm <sup>2</sup>										Média	σ
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Panela	Sem	Sup	59,7	54,0	42,6	66,8	56,8	62,5	82,4	68,2	34,1	51,1	57,8	13,6
		MR	6,2	4,7	8,1	7,0	5,1	4,7	3,9	4,6	4,1	4,4	5,3	1,4
		Nuc	7,0	7,3	4,7	4,0	4,5	4,2	4,4	3,6	4,1	3,7	4,8	1,3
	0,5% CaSi	Sup	56,8	65,3	69,6	88,1	71,0	59,7	62,5	86,6	63,9	39,8	66,3	14,1
		MR	25,7	26,4	28,9	34,8	44,0	29,9	19,7	23,9	22,2	21,5	27,7	7,3
		Nuc	22,9	19,0	21,1	31,0	27,5	43,3	38,4	29,9	31,0	40,5	30,4	8,3
	1% CaSi	Sup	168,2	141,6	168,2	141,6	123,9	132,8	159,3	177,0	185,9	159,3	155,8	20,1
		MR	159,1	156,2	144,9	134,9	150,5	133,5	129,2	78,1	75,3	83,8	124,6	32,9
		Nuc	96,6	107,9	119,3	112,2	125,0	147,7	143,4	160,5	82,4	73,9	116,9	28,3
	2% CaSi	Sup	185,9	221,3	230,1	265,5	309,8	362,9	354,0	309,8	221,3	256,7	271,7	60,0
		MR	78,1	75,3	86,6	105,1	150,5	61,1	93,7	134,9	71,0	88,1	94,4	28,5
		Nuc	149,1	117,9	107,9	73,9	51,1	75,3	126,4	154,8	149,1	115,0	112,1	35,5
	3% CaSi	Sup	177,0	221,3	168,2	221,3	300,9	424,8	380,6	309,8	283,2	194,7	268,2	87,1
		MR	159,3	203,6	159,3	230,1	247,8	336,3	309,8	274,4	345,2	380,6	264,6	77,9
		Nuc	221,3	283,2	185,9	212,4	283,2	247,8	345,2	300,9	283,2	247,8	261,1	47,2
Molde	0,5% CaSi	Sup	318,6	265,5	230,1	247,8	177,0	203,6	212,4	185,9	203,6	247,8	229,2	42,4
		MR	126,4	116,5	147,7	102,3	68,2	82,4	96,6	112,2	110,8	102,3	106,5	22,2
		Nuc	146,3	126,4	125,0	117,9	112,2	85,2	81,0	133,5	112,2	126,4	116,6	20,3
	1% CaSi	Sup	303,9	306,8	245,7	252,8	286,9	247,1	328,1	348,0	230,1	269,9	281,9	39,2
		MR	107,9	132,1	106,5	156,2	188,9	200,3	153,4	193,2	143,4	196,0	157,8	35,7
		Nuc	257,1	127,8	119,3	136,3	264,2	275,5	107,9	127,8	224,4	96,6	173,7	72,2
	2% CaSi	Sup	177,0	194,7	203,6	221,3	141,6	212,4	177,0	159,3	203,6	132,8	182,3	30,1
		MR	140,6	120,7	136,3	143,4	125,0	133,5	112,2	115,0	119,3	127,8	127,4	10,8
		Nuc	98,0	113,6	76,7	120,7	102,3	106,5	110,8	90,9	93,7	99,4	101,3	12,6

## Continuação anexo 9

3% CaSi	Sup	110,8	96,6	105,1	112,2	120,7	83,8	106,5	105,1	106,5	120,7	106,8	10,9
	MR	73,9	98,0	93,7	115,0	116,5	112,2	79,5	85,2	90,9	83,8	94,9	15,2
	Nuc	143,4	210,2	169,0	126,4	115,0	90,9	125,0	110,8	83,8	112,2	128,7	37,6



## ANEXO 10

Tamanho das partículas de CaSi, obtidos de mercado (100%) e moagem e classificação por peneiramento (50% e 25%).

Tamanho da Partícula Inoculante (mm)									
Leitura	100% de Mercado			~50% de Mercado			~25% de Mercado		
	Compri mento	Largu ra	Méd ia	Compri mento	Largu ra	Médi a	Compri mento	Largu ra	Méd ia
1	8,20	7,84	8,02	4,26	3,27	3,77	2,21	1,32	1,77
2	3,17	4,00	3,59	3,26	2,20	2,73	2,05	1,39	1,72
3	3,72	3,70	3,71	2,62	1,86	2,24	2,23	0,89	1,56
4	7,83	7,61	7,72	3,44	2,38	2,91	1,50	0,66	1,08
5	5,88	4,58	5,23	5,05	2,10	3,58	1,14	1,14	1,14
6	5,56	4,14	4,85	3,86	2,40	3,13	1,35	1,11	1,23
7	6,44	4,91	5,68	5,68	2,75	4,22	1,83	1,53	1,68
8	11,24	7,88	9,56	6,71	2,04	4,38	1,73	1,20	1,47
9	8,54	6,14	7,34	4,45	2,42	3,44	1,69	1,14	1,42
10	12,06	7,47	9,77	4,18	2,04	3,11	2,10	1,15	1,63
11	7,80	6,20	7,00	3,96	2,07	3,02	1,69	0,97	1,33
12	8,21	5,93	7,07	3,52	2,57	3,05	2,15	0,97	1,56
13	5,91	4,28	5,10	3,70	2,87	3,29	1,96	0,98	1,47
14	8,52	5,57	7,05	3,98	3,08	3,53	2,07	1,02	1,55
15	4,99	3,53	4,26	5,70	2,71	4,21	1,70	1,39	1,55
16	7,65	5,74	6,70	5,27	3,91	4,59	2,40	1,69	2,05
17	6,71	4,46	5,59	4,36	3,47	3,92	2,48	1,23	1,86
18	6,13	4,15	5,14	3,26	2,27	2,77	2,93	1,35	2,14
19	8,42	5,10	6,76	4,01	2,19	3,10	1,78	0,97	1,38
20	7,63	4,61	6,12	3,47	1,78	2,63	2,30	0,92	1,61
<b>Média</b>	<b>7,23</b>	<b>5,39</b>	<b>6,31</b>	<b>4,24</b>	<b>2,52</b>	<b>3,38</b>	<b>1,96</b>	<b>1,15</b>	<b>1,56</b>

## ANEXO 11

Quantidade de carbonetos primários  $M_7C_3$  por  $mm^2$  obtidos na a) superfície, b) meio raio e c) núcleo das amostras com variação do tamanho granulométrico de CaSi e técnica de adição.

Técnica	Adição	Região	Número de leituras - Carbonetos Primário $M_7C_3$ / $mm^2$										Média	$\sigma$
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Panela	Sem	Sup	59,7	54,0	42,6	66,8	56,8	62,5	82,4	68,2	34,1	51,1	57,8	13,6
		MR	6,2	4,7	8,1	7,0	5,1	4,7	3,9	4,6	4,1	4,4	5,3	1,4
		Nuc	7,0	7,3	4,7	4,0	4,5	4,2	4,4	3,6	4,1	3,7	4,8	1,3
	1% CaSi Tamanho 25% de mercado	Sup	194,7	247,8	159,3	115,1	141,6	168,2	159,3	132,8	123,9	125,1	156,78	40,1
		MR	48,3	28,4	36,9	31,2	48,3	42,6	58,2	54,0	49,7	48,3	44,60	9,7
		Nuc	71,0	28,4	32,7	41,2	58,2	45,4	68,2	72,4	71,0	69,6	55,82	17,3
	1% CaSi Tamanho 50% de mercado	Sup	115,1	194,7	123,9	221,3	141,6	168,2	159,3	168,2	159,3	115,1	156,66	34,4
		MR	48,3	28,4	36,9	31,2	48,3	42,6	58,2	54,0	49,7	48,3	44,60	9,7
		Nuc	72,4	122,1	89,5	65,3	68,2	51,1	49,7	85,2	102,3	63,9	76,98	22,9
	1% CaSi Tamanho 100% de mercado	Sup	168,2	141,6	168,2	141,6	123,9	132,8	159,3	177,0	185,9	159,3	155,77	20,1
		MR	159,1	156,2	144,9	134,9	150,5	133,5	129,2	78,1	75,3	83,8	124,56	32,9
		Nuc	96,6	107,9	119,3	112,2	125,0	147,7	143,4	160,5	82,4	73,9	116,89	28,3
Molde	1% CaSi Tamanho 25% de mercado	Sup	283,2	221,3	230,1	159,3	274,4	203,6	336,3	398,3	309,8	221,3	263,75	70,9
		MR	141,6	168,2	177,0	309,8	247,8	159,3	212,4	256,7	159,3	141,6	197,37	57,1
		Nuc	168,2	185,9	292,1	141,6	159,3	168,2	194,7	212,4	177,0	185,9	188,52	41,3
	1% CaSi Tamanho 50% de mercado	Sup	221,3	185,9	141,6	247,8	345,2	362,9	371,7	345,2	203,6	194,7	261,98	85,7
		MR	185,9	256,7	194,7	247,8	371,7	256,7	354,0	247,8	185,9	203,6	250,47	66,0
		Nuc	247,8	230,1	300,9	292,1	203,6	265,5	247,8	247,8	256,7	212,4	250,47	31,0
	1% CaSi Tamanho 100% de mercado	Sup	345,2	424,8	433,7	407,1	336,3	407,1	433,7	416,0	407,1	371,7	398,28	35,2
		MR	185,9	256,7	336,3	274,4	221,3	247,8	221,3	300,9	265,5	247,8	255,78	42,6
		Nuc	159,3	168,2	185,9	177,0	159,3	194,7	212,4	265,5	230,1	212,4	196,48	34,1

## ANEXO 12

Quantidade de Carbonetos Primários /mm<sup>2</sup> com variação do tempo de vazamento.

Número de leituras - Carbonetos Primário M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> / mm <sup>2</sup>													Média	σ
Técnica	Tempo (min)	Região	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Sem CaSi		Sup	59,7	54,0	42,6	66,8	56,8	62,5	82,4	68,2	34,1	51,1	57,8	13,6
		MR	6,2	4,7	8,1	7,0	5,1	4,7	3,9	4,6	4,1	4,4	5,3	1,4
		Nuc	7,0	7,3	4,7	4,0	4,5	4,2	4,4	3,6	4,1	3,7	4,8	1,3
Forno (1,0% CaSi) - Tamanho de Mercado	01:20	Sup	71,0	92,3	79,5	71,0	98,0	85,2	71,0	69,6	88,1	96,6	82,2	11,3
		MR	58,2	55,4	59,7	63,9	103,7	110,8	115,0	99,4	125,0	54,0	84,5	28,6
		Nuc	63,9	58,2	88,1	86,6	56,8	54,0	100,8	82,4	106,5	85,2	78,3	18,8
	02:45	Sup	123,9	97,4	168,2	159,3	79,7	70,8	132,8	168,2	194,7	177,0	137,2	43,2
		MR	56,8	46,9	51,1	48,3	102,3	99,4	98,0	103,7	48,3	61,1	71,6	25,6
		Nuc	59,7	48,3	56,8	51,1	82,4	99,4	82,4	89,5	96,6	51,1	71,7	20,3
	06:00	Sup	62,5	120,7	122,1	65,3	102,3	86,6	89,5	36,9	82,4	73,9	84,2	26,5
		MR	20,4	19,7	21,5	25,7	34,5	42,9	33,4	22,5	16,2	43,6	28,1	9,9
		Nuc	51,1	48,3	59,7	55,4	36,9	28,4	48,3	39,8	68,2	48,3	48,4	11,4
	08:47	Sup	89,5	61,1	75,3	72,4	68,2	65,3	54,0	71,0	42,6	39,8	63,9	15,2
		MR	13,7	11,6	12,7	12,3	10,2	11,3	11,6	12,3	9,2	12,7	11,8	1,3
		Nuc	13,4	9,9	8,4	9,2	7,7	8,8	8,4	7,7	10,2	7,7	9,2	1,7

## ANEXO 13

### Efeito da quantidade, técnica e tempo de vazamento na dureza HRC das amostras bruta de fundição

CaSi (%)	Técnica de Adição	Tamanho CaSi (%)	Tempo Vazamento (min)	Nº Indentações (HRC)								Média (HRC)	DesvPad (HRC)
				1	2	3	4	5	6	7	8		
0,0	Panela	100	Imediato	49,0	47,0	50,0	49,0	49,0	48,5	48,0	49,0	48,7	0,9
0,5				49,5	48,5	51,0	52,0	50,0	49,0	48,0	47,0	49,4	1,6
1,0				48,5	51,0	52,0	48,5	49,0	50,5	49,5	49,0	49,8	1,3
2,0				46,5	46,0	48,0	47,0	48,5	48,0	49,5	49,5	47,9	1,3
3,0				47,0	46,0	49,0	47,5	46,0	45,5	46,5	49,0	47,1	1,3
1,0		100		48,5	51,0	50,0	48,5	49,0	50,5	49,5	49,0	49,5	0,9
		50		47,5	50,0	49,5	48,0	47,0	49,0	47,0	48,0	48,3	1,1
		25		49,0	48,0	50,0	51,5	51,0	51,0	49,5	49,0	49,9	1,2
		100		50,0	51,0	49,0	48,5	50,5	49,5	48,0	49,5	49,5	1,0
		50		49,5	49,0	49,5	50,0	51,0	47,5	50,0	49,5	49,5	1,0
Molde	25	48,5		50,0	49,0	47,5	49,5	49,0	49,0	51,0	49,2	1,0	
	100	49,5		46,0	48,0	48,0	48,0	47,0	48,0	47,5	47,8	1,0	
		49,0		50,0	47,5	50,0	48,5	49,5	48,0	49,0	48,9	0,9	
		47,0		47,0	46,0	49,0	47,0	48,0	46,0	48,0	47,3	1,0	
		50,5		50,0	51,0	51,0	49,0	51,0	50,0	51,0	50,4	0,7	
1,0		Forno	100	01:20	49,0	50,0	48,0	48,0	46,5	48,0	48,0	49,0	48,3
	02:45			50,0	48,0	49,5	49,0	50,0	47,0	46,5	48,0	48,5	1,3
	06:00			49,5	51,0	48,0	48,0	49,5	49,5	48,0	49,5	49,1	1,1
	08:47			47,0	47,5	48,5	47,0	48,0	49,5	47,0	50,0	48,1	1,2

## ANEXO 14

Valores do desgaste abrasivo das amostras sem e com adição de 1,0%CaSi e sem e com tratamento térmico de têmpera mais revenido, realizado em abrasômetro tipo roda de borracha.

Amostras testadas na UFSC						
Amostra	Bruto de Fusão Sem CaSi			Bruto de Fusão Com 1,0%CaSi		
	Peso Inicial (g)	Peso final (g)	Perda de Massa (g)	Peso Inicial (g)	Peso final (g)	Perda de Massa (g)
1	117,0570	115,5492	1,5078	99,1490	98,2590	0,8900
2				82,4800	81,7780	0,7020
3				105,7220	104,7160	1,0060
4				88,6360	87,5110	1,1250
5				80,4510	79,6780	0,7730
Média			1,5078			0,8992
DesPad						0,1712

Amostras testadas na UNISOCIESC						
Amostra	Bruto de Fusão Com 1,0%CaSi			Temperado e Revenido Com 1,0%CaSi		
	Peso Inicial (g)	Peso final (g)	Perda de Massa (g)	Peso Inicial (g)	Peso final (g)	Perda de Massa (g)
1	108,2449	108,1903	0,0546	105,9729	105,9419	0,0310
2	95,0169	94,9410	0,0760	92,9184	92,8858	0,0326
3	105,4853	105,4281	0,0572	103,8984	103,8655	0,0329
Média			0,0626			0,0322
DesPad			0,0116			0,0010

## ANEXO 15

Dureza das amostras sem e com adição de CaSi no estado bruto de fundição e temperado e revenido.

Amostra	Valores medidos de Dureza (HRC)								Média (HRC)	DesPad (HRC)
	1	2	3	4	5	6	7	8		
BFSI-UFSC	45,5	43,5	47,5	48,0	48,0	45,0	45,0	46,0	46,1	1,6
BFCI-UFSC	49,0	51,0	49,0	51,0	48,5	49,5	48,0	51,0	49,6	1,2
BFCI-UNISOCIESC	49,0	51,0	49,0	51,0	48,5	49,5	48,0	51,0	49,6	1,2
TRCI-UNISOCIESC	65,0	66,0	67,0	63,0	66,0	67,0	65,0	66,0	65,6	1,3

- SIBF-UFSC : Amostra bruta de fundição sem inoculante com teste de desgaste abrasivo feito no laboratório da UFSC.

- CIBF-UFSC: Amostra bruta de fundição com inoculante (1,0%CaSi), com teste de desgaste abrasivo feito no laboratório da UFSC.

- CIBF-UNISOCIESC: Amostra bruta de fundição com inoculante (1,0%CaSi), com teste de desgaste abrasivo feito no laboratório da UNISOCIESC.

- CITR- UNISOCIESC: Amostra temperada e revenida com inoculante (1,0%CaSi), com teste de desgaste abrasivo feito no laboratório da UNISOCIESC.